

高等学校教材

简明结构化学学习指导

（附习题及解答）

夏树伟　夏少武　主编



化学工业出版社
教材出版中心

目　　录



第一章

量子力学基础知识

结构化学是研究原子、分子和晶体的微观结构以及结构与性能之间关系的科学。量子力学是关于微观粒子运动规律的理论，是深入探讨物质结构及其性能关系的理论基础，因此化学中所遇到的原子、分子结构问题则需要依据量子力学基本原理。

一、本章要点

① 实物粒子的基本特征是波粒二象性，其波动性被称为德布罗意（de Broglie）波，它是统计性的几率波。

② 不确定关系根源于微观粒子的波粒二象性，它揭示一条重要的物理规律，粒子在客观上不能同时有确定的位置和动量。

③ 实物粒子的状态、运动规律、力学量等，构成了量子力学的物理基础，归纳出五个基本假设：态函数、算符、薛定谔（Schrödinger）方程、态叠加原理、泡利（Pauli）原理。

④ 应用薛定谔方程处理简单体系——一维无限深势阱，求解态函数与能量。

二、重要概念

波粒二象性，德布罗意波，几率密度，几率波，力学量算符，算符的本征值与本征函数，能量量子化，零点能，离域效应，节点，正交归一。

三、基本内容

1. 波粒二象性

微观粒子包括静止质量不为零的实物粒子如电子、原子、分子

等，也包括静止质量为零的粒子如光子。两者都具有波粒二象性——粒子性与波动性。波粒二象性是微观粒子的基本特征。

（1）德布罗意波假设　实物粒子的粒子性表现为粒子具有一定的质量、动量、电荷等。在 1924 年德布罗意受到光的波粒二象性启发，提出实物粒子也有波动性，即实物粒子也具有波粒二象性的假设。以后称实物粒子的波动性为德布罗意波。相应的波长 λ 和频率 ν 分别与动量 p、能量 E 的关系为

$$\lambda=\frac{h}{p} \qquad \nu=\frac{E}{h} \tag{1-1}$$

式中，动量 $p=mv$，通常 $v \ll c$（c 为光速）。式（1-1）就是著名的德布罗意关系式。它概括实物粒子的波粒二象性，等号左边的波长 λ 与频率 ν 体现了粒子的波动性；等号右边的动量 p 和能量 E 体现了粒子特征。两者被普朗克（Planck）常数联系起来。普朗克常数在微粒的波动性与粒子性之间起桥梁作用。

$$h=6.626\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s}$$

普朗克常数是微观领域中非常重要的物理常数。

（2）德布罗意波的实验证实　1927 年由戴维逊（Davisson）和革末（Germer）的电子衍射实验证实了德布罗意假设的正确性。

（3）态函数的统计解释　在某一时刻 t，在空间某点（x,y,z），单一粒子出现的几率为态函数绝对值的平方 $|\psi(x,y,z,t)|^2$。

按着这样的解释，粒子的波动性反映了实物粒子运动的一种统计规律性，因此称德布罗意波是几率波。这种解释是玻恩（Born）于 1926 年首次提出来的。

2. 不确定关系式

在经典力学中能够用位置和动量描写物体的运动状态，在某一时刻物体有确定的位置，有确定的动量，二者完全可以同时确定，或者说具有确定的轨道运动。实物粒子由于存在波粒二象性，具有完全不同于宏观物体的性质，粒子的位置和动量不可能同时有确定值，或者说无确定的轨道运动。因此经典力学描述运动状态的方法从根本上不适用了，而是用态函数 $\psi(r, t)$ 描写粒子的状态。如果

一定要用位置和动量来描述粒子的运动状态，必带来不确定性。若一维运动的位置和动量的不确定度分别用 Δx 和 Δp_x 表示，1927 年海森堡（Heisenberg）首先给出它们之间关系为

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geqslant \frac{h}{4\pi} \tag{1-2}$$

此式称为不确定关系式（测不准关系式）。

不确定关系式根源于微观粒子的波粒二象性，它是微观粒子基本特征的反映，它揭示了一条重要的物理规律，粒子在客观上不能同时有确定的位置和动量，所以不能同时准确地测定它们，而不是测量方法和主观能力产生的测量误差。从这个意义上讲，不赞成把式（1-2）称为“测不准关系式”。

不确定关系式给出了经典力学的适用范围，普朗克常数 h 是把经典理论与量子理论划分开来的重要物理常数。对于任何具体问题，若普朗克常数 h 可以忽略不计，则 Δx 和 Δp_x 可以同时为零，量子力学就不适用了，适用于经典力学。如果 h 不能忽略，它起重要作用，必须用量子力学来阐明粒子的运动规律。因此说，h 是区别微观粒子与宏观物体运动规律的重要标志。

3. 量子力学的基本假设

量子力学是描述粒子运动规律的基本理论，其基本原理是以假设的方式提出，假设的正确性由它得出的物理结果与实验完全符合而得到证实。

第一假设——态函数

对于单一微观粒子体系的运动状态可以用态函数 $\psi(x,y,z,t)$ 来完全描写。它是时间 t 和粒子坐标 x,y,z 的函数；单一粒子在某一时刻出现在空间某点的几率为态函数绝对值的平方。

这一假设可细分为三点内容：①分号前的内容说明微观粒子的状态由态函数表示；②分号后的内容是态函数的统计解释；③由此得出对态函数性质的要求。

（1）几率密度　如果以 $\mathrm{d}\omega$ 表示单一粒子在某一时刻 t，在小体积 $\mathrm{d}\tau$ 中的几率，则有

$$\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}\tau} = \psi^* \psi \tag{1-3}$$

式中，ψ^* 为 ψ 的共轭复数；$\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}\tau}$称为几率密度或某一点的几率。

（2）态函数的性质　将态函数 ψ 乘以常数 c（c 可以是复数），ψ 与 $c\psi$ 描写同一状态。

（3）态函数的标准条件　要使 $\psi^*\psi$ 表示几率密度合理，态函数 ψ 必须满足单值、连续、有限，称为态函数标准条件或合格条件。

态函数 ψ 有限，即平方可积。只有在空间某点态函数的数值是有限的，单一粒子出现在整个空间的几率才可能为 1。

（4）态函数的归一化　按态函数的统计解释，$|\psi|^2\mathrm{d}\tau$ 表示单一粒子在时刻 t 出现在体积 $\mathrm{d}\tau$ 内的几率，因此在全空间出现的几率总和为 1，则

$$\int_{全空间} |\psi|^2 \mathrm{d}\tau = 1 \tag{1-4}$$

满足式（1-4）的态函数 ψ 称为归一化态函数，也称 ψ 满足归一化条件。如果式（1-4）的积分不等于 1，等于有限值 k，则

$$\int |\psi|^2 \mathrm{d}\tau = k$$

可用常数 $c=\frac{1}{\sqrt{k}}$乘以 ψ，则

$$\psi' = \frac{\psi}{\sqrt{k}},\ \psi = \sqrt{k}\psi'$$

代入式（1-4）

$$\int |\sqrt{k}\psi'|^2 \mathrm{d}\tau = k\int |\psi'|^2 \mathrm{d}\tau = k$$

可得

$$\int |\psi'|^2 \mathrm{d}\tau = 1$$

所以称 ψ'为归一化函数，求得 ψ'的过程称为态函数的归一化。

第二假设——力学量与算符

对于微观体系每个可观测的力学量 A 对应一个算符 $\hat{A}$。

（1）几个重要的力学量算符

① 基本算符

坐标算符 $\hat{x}=x$，$\hat{y}=y$，$\hat{z}=z$ (1-5)

动量算符

$$\hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x},\ \hat{p}_y=-i\hbar\frac{\partial}{\partial y},\ \hat{p}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial z} \tag{1-6}$$

② 其他力学量算符

动能算符

$$\hat{T}=\hat{T}_x+\hat{T}_y+\hat{T}_z=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \tag{1-7}$$

拉普拉斯（Laplace）算符

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{1-8}$$

势能算符 $\hat{V}=V$ (1-9)

总能量算符

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V \tag{1-10}$$

（2）算符的本征值与本征方程　如果算符 $\hat{A}$ 作用于态函数 ψ，等于常数 a 乘以 ψ

$$\hat{A}\psi=a\psi \tag{1-11}$$

称 a 为算符 $\hat{A}$ 的本征值，ψ 为 $\hat{A}$ 的本征函数，式（1-11）称为 $\hat{A}$ 的本征方程。

第三假设——薛定谔方程

微观体系的状态函数满足薛定谔方程。对于定态态函数 ψ 满足的薛定谔方程为

$$\hat{H}\psi=E\psi \tag{1-12}$$

或

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right)\psi=E\psi$$

式中，$\hat{H}$ 为哈密顿算符；E 为体系的总能量；m 为微观体系的质量。

定义：体系的总能量不随时间而变化的状态称为定态。定态态

函数具有几率密度不随时间而改变的性质。

第四假设——态叠加原理

设 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$ 为某一个微观体系的几个状态，即体系可能处于 ψ_1，也可能处于 $\psi_2, \cdots, \psi_n$ 状态，由这些状态线性叠加所得到的状态 ψ 也是该体系的一个状态。

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n = \sum c_i\psi_i \tag{1-13}$$

式中，$c_1, c_2, \cdots, c_n$ 为系数，这就是态叠加原理。

从态函数的统计解释可知 $|\psi|^2$ 决定粒子在某一时刻 t 时空间的几率分布

$$|\psi|^2 = |c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n|^2$$

此式表明，当体系处于 ψ 状态时，它分别以一定的几率 $|c_1|^2$，$|c_2|^2, \cdots, |c_n|^2$ 处于 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$ 态中。

这说明，量子力学中的态叠加原理是几率波的叠加原理。它体现出德布罗意波作为一种波动必定遵从波的叠加原理，又反映出几率波的特性。

经典物理中的波与量子力学中的态都遵从叠加原理，两者在数学形式上完全相同，但在物理本质上则完全不同。经典波，例如光波、声波等几个波同时在空间某点相遇，各个波在该点引起振动的线性叠加。一般导致一个新的波，具有新的特点。德布罗意波的叠加，例如两个波的叠加

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

假如体系处于 ψ_1 所描述的状态下，测量某力学量 A 所得结果是个确定值 a，又假设在 ψ_2 描述的状态下，测量 A 的结果为另一确定值 b，则在 ψ 状态下测量 A 的结果，绝对不是 a、b 以外的新值，而是可能为 a，也可能为 b，究竟是哪一个值，不能肯定，但测到 a 或 b 的几率则完全确定，分别为 $|c_1|^2$ 或 $|c_2|^2$。量子力学中态的叠加导致在叠加态下测量结果的不确定性。

量子力学这种态的叠加与经典波叠加概念之所以有本质的不同，在于实物粒子的波粒二象性。

第五假设——泡利原理

描述多电子体系的完全态函数，对于交换其中任意两个电子的

坐标后，态函数必须是反对称的，这一结论首先由泡利（Pauli）总结出来的，称为泡利原理。较详细内容见第二章。

最后指出，量子力学中的假设，不能理解成数学中的公理，因为这些假设是对许多物理实验结果（包括引出的基本概念）的归纳、抽象而提出来的。随着实验手段和方法的不断改进，新的实验结果的出现，以及物理学家对实验结果认识程度的深入，这些假设也将不断地修正，甚至有可能作较大的修正。

4. 一维无限深势阱

（1）一维无限深势阱模型　金属键的自由电子模型认为金属中的价电子好像理想气体一样，彼此之间无相互作用，它们在周期排列的粒子（失去价电子的原子）中受到力场的作用。这个作用可近似用一个不变平均力场来描述，即势能为一常数。由于势能零点的选择是任意的，通常取平均势能为零。电子的运动范围在整个金属内部，由于逸出功的存在，使金属表面的电子不能逸到金属外面。在常温下金属体外电子出现的几率为零。这样可以把金属中自由电子的运动抽象为一个一维无限深势阱运动的粒子，即一个质量为 m 的粒子，在一维 x 方向限制在 $V=0$，长度 $0\sim l$ 的箱内运动，而箱外势能为∞，所以粒子出现在箱外的几率为零。

（2）写出体系的薛定谔方程　由于势能 $V=0$，一维哈密顿算符为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{1-14}$$

因为只有一个变数，可以写成全微分形式，因此薛定谔方程可写成

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}=E\psi \tag{1-15}$$

也可写成

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi=0 \tag{1-16}$$

式中，m 为电子质量；ψ 为态函数；E 为体系的能量。

（3）解方程　式（1-16）是一个常系数线性齐次微分方程，其一般形式为

$$y''+py'+q=0$$

此方程不用积分只用代数方法可求出通解，特征方程为

$$r^2+pr+q=0$$

由此方程求得特解

$$y_1=\exp(r_1x),\ y_2=\exp(r_2x)$$

通解为

$$y=c_1\exp(r_1x)+c_2\exp(r_2x)$$

由方程式（1-16）看出，$p=0$，$q=\frac{2mE}{\hbar^2}$，因此求得

$$r_1=\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE},\ r_2=-\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}$$

$$\psi(x)=c_1\exp\left(\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}x\right)+c_2\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}x\right) \quad (1\text{-}17)$$

由此求得

$$E_n=\frac{n^2h^2}{8ml^2} \qquad n=1,2,3,\cdots \quad (1\text{-}18)$$

$$\psi_n(x)=\begin{cases}\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi}{l}x & (0<x<l) \qquad n=1,2,3,\cdots \\ 0 & (x\leqslant 0, x\geqslant l)\end{cases} \quad (1\text{-}19)$$

（4）结果讨论

① 能量量子化。由式（1-18），能量

$$E_n=\frac{n^2h^2}{8ml^2} \qquad n=1,2,3,\cdots$$

表明势阱中电子的能量随 n 而变化，由于 n 是整数，所以 E_n 的值是离散的，即能量是量子化的。

② 离域效应。由式（1-18）看出，随着势阱长度 l 的增加 E_n 变小。这表明电子由较狭窄的活动范围过渡到较宽广的范围，能引起体系能量的降低，这一效应称为离域效应。

③ 零点能。由式（1-18）看出，当 $n=1$ 时，$E_1=\frac{h^2}{8ml^2}$，电子的能量最低。因为势阱中 $V=0$，所以此值为电子动能，称为一维无限深势阱零点能。

④ 电子在势阱中的几率密度分布。从 $|\psi_n(x)|^2$ 随 x 变化的情

况，可以看出，电子的几率分布是不均匀的。某些位置几率密度为零，有些位置几率密度较大，除边界条件 $x=0$、$x=l$ 外其余各处 $\psi(x)=0$ 的点称为节点。节点数目共有 $n-1$ 个。一般来说，节点数目越多的状态能量越高。

⑤ 态函数的正交归一性。如果对应不同能量 E_i 与 E_j，两态函数 ψ_i、ψ_j 满足如下关系

$$\int \psi_i \psi_j \mathrm{d}\tau = \begin{cases} 1 & (i=j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases} \tag{1-20}$$

则称 ψ_i 与 ψ_j 是正交归一的。

四、习题解答

1-1 波长 100nm，100μm，100mm 光的（a）动量，（b）质量，各若干？

解：由德布罗意波关系式，得动量

$$p=\frac{h}{\lambda} \tag{1}$$

式中，h 为普朗克常数，$h=6.626\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s}$。

对于光子

$$p=mc$$

$$m=\frac{p}{c} \tag{2}$$

式中，c 为光速，$c=2.998\times10^{8}\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$。

已知 $\lambda_1=100\mathrm{nm}=100\times10^{-9}\mathrm{m}$，代入式（1）得

$$p_1=\frac{6.626\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s}}{100\times10^{-9}\,\mathrm{m}}=6.626\times10^{-27}\,\mathrm{kg\cdot m\cdot s^{-1}}$$

代入式（2），得

$$m_1=\frac{6.626\times10^{-27}\,\mathrm{kg\cdot m\cdot s^{-1}}}{2.998\times10^{8}\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}}=2.210\times10^{-35}\,\mathrm{kg}$$

已知 $\lambda_2=100\mu\mathrm{m}=100\times10^{-6}\mathrm{m}$，代入式（1）得

$$p_2=\frac{6.626\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s}}{100\times10^{-6}\,\mathrm{m}}=6.626\times10^{-30}\,\mathrm{kg\cdot m\cdot s^{-1}}$$

代入式（2），得

$$m_2=\frac{6.626\times10^{-30}\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}}{2.998\times10^{8}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}}=2.210\times10^{-38}\text{kg}$$

已知 $\lambda_3=100\text{mm}=100\times10^{-3}\text{m}$，代入式（1）得

$$p_3=\frac{6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}}{100\times10^{-3}\text{m}}=6.626\times10^{-33}\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

代入式（2），得

$$m_3=\frac{6.626\times10^{-33}\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}}{2.998\times10^{8}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}}=2.210\times10^{-41}\text{kg}$$

1-2 一个 100W 的钠蒸气灯，发射波长为 590nm 的黄光，计算每秒发射的光子数。

解：一个光子的能量为

$$E=h\nu=h\,\frac{c}{\lambda}$$

已知 $\lambda=590\text{nm}=590\times10^{-9}\text{m}$，可求得一个光子的能量

$$\begin{aligned}E&=6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}\times\frac{2.998\times10^{8}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}}{590\times10^{-9}\text{m}}\\&=3.37\times10^{-19}\text{J}\end{aligned}$$

设该钠灯每秒钟发射的总能量为 E'，光子数为 n

$$E'=nE=100\text{W}$$

$$\begin{aligned}n&=\frac{E'}{E}=\frac{100\text{W}}{3.37\times10^{-19}\text{J}}\\&=2.97\times10^{20}\text{s}^{-1}\end{aligned}$$

1-3 一个电子限于一直线范围运动，此长度数量级约为一个原子直径（≈0.1nm），问其速度的最小不准确量是多少？

解：据不确定关系式

$$\Delta x\cdot\Delta p\geqslant\frac{h}{4\pi}\tag{1}$$

已知 $\Delta x=0.1\text{nm}=0.1\times10^{-9}\text{m}$，$p_x=mv_x$

$$\Delta p_x=m\Delta v_x$$

代入式（1），得

$$\Delta x \cdot m\Delta v_x \geqslant \frac{h}{4\pi}$$

$$\Delta v_x \geqslant \frac{h}{4\pi m \Delta x} \tag{2}$$

已知电子质量 $m=9.109\times10^{-31}\text{kg}$，有关数据代入式（2），得

$$\Delta v_x \geqslant \frac{6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}}{4\times3.14\times9.109\times10^{-31}\text{kg}\times0.1\times10^{-9}\text{m}}$$

$$\geqslant 5.79\times10^{5}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

1-4 计算下列几种情况的德布罗意波长：

（a）于电子显微镜加速至 1000kV 的电子；

（b）以 $1.0\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 运动的氢原子；

（c）以 $10^{-10}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 运动的质量为 1g 的蜗牛。

解：（a）根据德布罗意关系式

$$\lambda=\frac{h}{p} \tag{1}$$

动量 p 与动能 E 的关系为

$$E=\frac{p^2}{2m},\ p=\sqrt{2mE} \tag{2}$$

式中，m 为电子质量，已知电子动能 E 与电压 V、电子电量 q 的关系为

$$E=qV$$

代入式（2）

$$p=\sqrt{2mqV}$$

所以，有

$$\lambda=\frac{h}{\sqrt{2mqV}}$$

已知电子电量 $q=1.602\times10^{-19}\text{C}$，$V=1000\text{kV}=10^{6}\text{V}$，将有关数据代入上式，得

$$\lambda=\frac{6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}}{\sqrt{2\times9.109\times10^{-31}\text{kg}\times1.602\times10^{-19}\text{C}\times10^{6}\text{V}}}$$

$$=1.227\times10^{-12}\text{m}$$

$$=1.23\text{pm}$$

(b) 由式 (1)，知

$$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{mv} \tag{3}$$

已知 $v=1.0\mathrm{m\cdot s^{-1}}$，氢的相对原子质量为 1.008，所以氢原子质量

$$m=\frac{1.008\times10^{-3}\mathrm{kg}}{6.02\times10^{23}}=1.674\times10^{-27}\mathrm{kg}$$

因此，可求 λ

$$\lambda=\frac{6.626\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}}{1.674\times10^{-27}\mathrm{kg}\times1.0\mathrm{m\cdot s^{-1}}}$$
$$=3.96\times10^{-7}\mathrm{m}$$

(c) 同 (b) 的求法相同：已知速度 $v=10^{-10}\mathrm{m\cdot s^{-1}}$，质量 $m=1\times10^{-3}\mathrm{kg}$，代入式 (3)，得

$$\lambda=\frac{6.626\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}}{1\times10^{-3}\mathrm{kg}\times10^{-10}\mathrm{m\cdot s^{-1}}}$$
$$=6.626\times10^{-21}\mathrm{m}$$
$$=6.63\times10^{-21}\mathrm{m}$$

1-5 试将下面的一些态函数归一化：

(a) $\sin\frac{n\pi x}{l}$在 $0<x<l$ 范围；

(b) $\exp\left(\frac{-r}{a_0}\right)$在三维空间；

(c) $r\exp\left(\frac{-r}{2a_0}\right)$在三维空间。

注：在三维空间积分体积元 $\mathrm{d}\tau=r^2\mathrm{d}r\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$，$0\leqslant r\leqslant\infty$，$0\leqslant\theta\leqslant\pi$，$0\leqslant\phi\leqslant2\pi$ 范围应用

$$\int_0^{x} x_0^n\exp(-ax)\mathrm{d}x=\frac{n!}{a^{n+1}}$$

解：(a) $\sin\frac{n\pi x}{l}$在 $0<x<l$ 范围

已知三角函数 $\sin^2\alpha=\frac{1}{2}(1-\cos2\alpha)$

根据态函数归一化定义，有

$$\int_0^l A^2\left(\sin\frac{n\pi x}{l}\right)^2 dx$$

$$= A^2\int_0^l \frac{1}{2}\left(1-\cos\frac{2n\pi x}{l}\right)dx$$

$$= \frac{A^2}{2}\int_0^l dx - \int_0^l \cos\frac{2n\pi x}{l}dx$$

$$= \frac{A^2}{2}\left(x-\frac{l}{2n\pi}\sin\frac{2n\pi x}{l}\right)\Big|_0^l$$

$$= \frac{A^2}{2}l = 1$$

因此，系数 A 为

$$A=\sqrt{\frac{2}{l}}$$

则 $\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi x}{l}$ 为归一化态函数。

（b）根据态函数归一化定义，有

$$\int A^2\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)d\tau = 1 (d\tau = r^2\sin\theta dr d\theta d\phi, 0\leqslant r\leqslant\infty,$$
$$0\leqslant\theta\leqslant\pi, 0\leqslant\phi\leqslant 2\pi)$$

$$= A^2\int\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)r^2\sin\theta dr d\theta d\phi$$

$$= A^2\int_0^\pi\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^\infty r^2\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)dr$$

据公式 $\int_0^\infty x_0^n\exp(-ax)dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$，积分上式，得

$$A^2\times 2\times 2\pi\frac{2!}{\left(\frac{2}{a_0}\right)^{2+1}} = A^2\pi a_0^3 = 1$$

因此，系数 A 为

$$A=\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}}$$

则 $\sqrt{\dfrac{1}{\pi a_0^3}}\exp\left(-\dfrac{r}{a_0}\right)$ 为归一化态函数。

(c) 同 (b) 的解法

$$\int A^2 r^2 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)\mathrm{d}\tau$$

$$= A^2\int_0^{\pi}\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\int_0^{\infty} r^4\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)\mathrm{d}r$$

$$= A^2\times 2\times 2\pi\,\frac{4\,!}{\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{4+1}} = A^2 96\pi a_0^5 = 1$$

因此，系数 A 为 $$A = \frac{1}{\sqrt{96\pi a_0^5}}$$

$$\frac{1}{\sqrt{96\pi a_0^5}} r\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \text{ 为归一化态函数。}$$

1-6 找出下列各式的绝对值：(a) -2；(b) $3-2i$；(c) $\cos\theta+i\sin\theta$；(d) $x\exp(iax)$。

解：(a) $|-2|=2$

(b) $|3-2i|=[(3-2i)(3+2i)]^{\frac{1}{2}}=[(3)^2-(2i)^2]^{\frac{1}{2}}$
$=\sqrt{13}$

(c) $[(\cos\theta+i\sin\theta)(\cos\theta-i\sin\theta)]^{\frac{1}{2}}=(\cos^2\theta+\sin^2\theta)^{\frac{1}{2}}=1$

(d) $[x\exp(iax)\cdot x\exp(-iax)]^{\frac{1}{2}}=(x^2)^{\frac{1}{2}}=|x|$

1-7 写出下列力学量算符：(a) $\hat{p}_x^3$；(b) 角动量 z 方向分量 $\hat{L}_z=x\hat{p}_y-y\hat{p}_x$。

解：(a) $\hat{p}_x^3=\left(-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}\right)^3=i\hbar^3\dfrac{\partial^3}{\partial x^3}$

(b) $\hat{L}_z=x\hat{p}_y-y\hat{p}_x$

已知 $\hat{p}_x=-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$, $\hat{p}_y=-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial y}$, $\hat{x}=x$, $\hat{y}=y$，代入上式

$$\hat{L}_z = x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}\right)-y\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

$$=i\hbar\left(-x\frac{\partial}{\partial y}+y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

1-8 下列各函数中何者为算符$\frac{d}{dx}$及$\frac{d^2}{dx^2}$的本征函数：

(a) $\cos Kx$；(b) $\exp(-Kx)$；(c) $\exp(iKx)$；(d) $\exp(-Kx^2)$

解：(a) 根据本征方程的定义

$$\hat{A}\psi=a\psi$$

式中，a 为常数

则得

$$\frac{d\psi}{dx}=a\psi,\frac{d^2\psi}{dx^2}=b\psi$$

式中，b 为常数

$$\frac{d\cos Kx}{dx}=-K\sin Kx$$

$$\cos Kx\neq\sin Kx$$

所以不是$\frac{d}{dx}$的本征函数。

$$\frac{d^2\cos Kx}{dx^2}=-K^2\cos Kx$$

是$\frac{d^2}{dx^2}$的本征函数。

(b) $$\frac{d\exp(-Kx)}{dx}=-K\exp(-Kx)$$

是$\frac{d}{dx}$的本征函数。

$$\frac{d^2\exp(-Kx)}{dx^2}=K^2\exp(-Kx)$$

是$\frac{d^2}{dx^2}$的本征函数。

(c) $$\frac{d\exp(iKx)}{dx}=iK\exp(iKx)$$

由于 iK 不是常数，所以不是$\frac{d}{dx}$的本征函数。

$$\frac{d^2\exp(iKx)}{dx^2}=-K^2\exp(iKx)$$

是$\frac{d^2}{dx^2}$的本征函数。

(d)
$$\frac{d}{dx}\exp(-Kx^2)=-2Kx\exp(-Kx^2)$$
$$\exp(-Kx^2)\neq x\exp(-Kx^2)$$

所以不是$\frac{d}{dx}$的本征函数。

$$\frac{d^2}{dx^2}\exp(-Kx^2)=2K(-1+2Kx^2)\exp(-Kx^2)$$

所以不是$\frac{d^2}{dx^2}$的本征函数。

1-9 证明一维势阱态函数不是动量算符 $\hat{p}_x$ 的本征函数。

解：已知 $\hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x},\psi_x=\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi x}{l}$

由本征函数的定义，则得 $\hat{p}_x\psi_x=a\psi_x$，式中，a 为常数。

$$\hat{p}_x\psi_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi x}{l}=-i\hbar\frac{n\pi}{l}\sqrt{\frac{2}{l}}\cos\frac{n\pi x}{l}$$
$$\sqrt{\frac{2}{l}}\cos\frac{n\pi x}{l}\neq\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi x}{l}$$

即
$$\sqrt{\frac{2}{l}}\cos\frac{n\pi x}{l}\neq\psi_x$$

所以$\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi x}{l}$不是 $\hat{p}_x$ 的本征函数。

1-10 已知谐振子势能 $V=\frac{1}{2}Kx^2$，写出谐振子稳态薛定谔方程表示式，并说明 μ、ψ、E 的物理意义。

解：
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{1}{2}Kx^2\right)\psi=E\psi$$

式中，μ 为谐振子的折合质量，$\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$；$\psi$ 为谐振子态函数；E 为谐振子的能量。

1-11 谐振子基态态函数 $\psi=\left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}}\exp(-\alpha^2x^2),\alpha=\left(\frac{\pi^2K\mu}{h^2}\right)^{\frac{1}{4}}$,

试证明为谐振子薛定谔方程（题 1-10）的解并计算基态能量。

解：由题 1-10，得谐振子薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{1}{2}Kx^2\psi=E\psi \tag{1}$$

已知谐振子基态态函数

$$\psi=\left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}}\exp(-\alpha^2x^2) \tag{2}$$

$$\alpha=\left(\frac{\pi^2K\mu}{h^2}\right)^{\frac{1}{4}} \tag{3}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial x}=\left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}}(-2\alpha^2x)\exp(-\alpha^2x^2)$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=\left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}}[(-2\alpha^2)\exp(-\alpha^2x^2)+4\alpha^4x^2\exp(-\alpha^2x^2)]$$

$$=-2\alpha^2(1-2\alpha^2x^2)\left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}}\exp(-\alpha^2x^2)$$ 据式（2）简化

$$=-2\alpha^2(1-2\alpha^2x^2)\psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=\frac{\hbar^2}{2\mu}2\alpha^2[1-2\alpha^2x^2]\psi$$

$$=\left(\frac{\hbar^2}{\mu}\alpha^2-2\frac{\hbar^2}{\mu}\alpha^4x^2\right)\psi$$

$$=\left[\frac{\hbar^2}{\mu}\left(\frac{\pi^2K\mu}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}}-\frac{2\hbar^2}{\mu}\frac{\pi^2K\mu}{h^2}x^2\right]\psi$$ 将式（3）代入

$$=\left[\frac{\hbar}{2}\left(\frac{K}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}-\frac{1}{2}Kx^2\right]\psi$$

代入式（1），得 $\frac{\hbar}{2}\left(\frac{K}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}\psi=E\psi$

证明了式（2）是式（1）的解。基态能量为

$$E=\frac{\hbar}{2}\left(\frac{K}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$=\frac{h}{2}\left(\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}\right)$$

$$=\frac{1}{2}h\nu_e$$

式中 $$\nu_e=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

1-12 当一质量为 1×10^{-30} kg 的粒子处在 3×10^{-10} m 的一维势阱中，从 $n=2$ 跃迁到 $n=1$ 能级时，求发射光的波长。

解：据相邻能级间隔

$$\Delta E_n=E_{n+1}-E_n=\frac{(n+1)^2h^2}{8ml^2}-\frac{n^2h^2}{8ml^2}=\frac{h^2}{8ml^2}(2n+1) \qquad (1)$$

由于从高能级向低能级跃迁，发射光的能量与从低能级向高能级跃迁吸收光的能量相等，故也可以按式（1）计算。取 $n=1$，代入有关数据

$$\Delta E_n=\frac{(6.626\times10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s})^2\times3}{8\times1\times10^{-30}\,\text{kg}\times(3\times10^{-10}\,\text{m})^2}$$
$$=1.829\times10^{-18}\,\text{J}$$

$$\Delta E_n=h\nu=h\,\frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda=\frac{hc}{\Delta E_n}$$
$$=\frac{6.626\times10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s}\times2.998\times10^{8}\,\text{m}\cdot\text{s}^{-1}}{1.829\times10^{-18}\,\text{J}}$$
$$=1.1\times10^{-7}\,\text{m}$$

1-13 (a)一个粒子处在长度为 a 的一维势能箱中(一维势阱)，求出该粒子基态位于 $\frac{a}{4}\pm0.001a$ 范围内的几率；(b)对一个具有量子数为 n 的箱中粒子的定态，写出(不必计算)该粒子在 $\frac{a}{4}\sim\frac{a}{2}$ 之间的几率表达式；(c)对一箱中粒子的定态，粒子出现在左边的几率是多少?

解：(a)对于 $\frac{a}{4}-0.001a\leqslant x\leqslant\frac{a}{4}+0.001a$ 范围几乎为无穷小，并取 $\delta x=0.002a$ 进行计算，已知一维势能箱态函数为 $\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi}{l}x$，因为基态 $n=1$，对于本题 $l=a$，所以

$$\varphi^2\delta x=\left(\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi}{a}x\right)^2\delta x$$

$$=\left[\frac{2}{a}\sin^2\left(\frac{\pi}{a}\times\frac{a}{4}\right)\right]\times 0.002a$$

$$=\frac{2}{a}\times\frac{1}{2}\times 0.002a=0.002$$

(b) $$\int_{\frac{a}{4}}^{\frac{a}{2}}\left(\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}\right)^2\mathrm{d}x=\frac{2}{a}\int_{\frac{a}{4}}^{\frac{a}{2}}\frac{1}{2}\left(1-\cos\frac{2n\pi x}{a}\right)\mathrm{d}x$$

$$=\frac{1}{a}\left(\int_{\frac{a}{4}}^{\frac{a}{2}}\mathrm{d}x-\int_{\frac{a}{4}}^{\frac{a}{2}}\cos\frac{2n\pi x}{a}\mathrm{d}x\right)$$

$$=\frac{1}{a}\left(x-\frac{a}{2n\pi}\sin\frac{2n\pi x}{a}\right)\Bigg|_{\frac{a}{4}}^{\frac{a}{2}}$$

$$=\frac{1}{a}\left[\left(\frac{a}{2}-\frac{a}{4}\right)-\frac{a}{2n\pi}\left(\sin n\pi-\sin\frac{n\pi}{2}\right)\right]$$

$$=\frac{1}{4}+\frac{1}{2n\pi}\sin\frac{n\pi}{2}$$

(c) $$\int_0^{\frac{a}{2}}\left(\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}x\right)^2\mathrm{d}x=\frac{2}{a}\int_0^{\frac{a}{2}}\sin^2\frac{2n\pi}{a}x\,\mathrm{d}x$$

$$=\frac{1}{a}\left(x-\frac{a}{2n\pi}\sin\frac{2n\pi x}{a}\right)\Bigg|_0^{\frac{a}{2}}$$

$$=\frac{1}{2}$$

1-14 试用一维势能箱（势阱）中，ψ 与 E 的表达式，验证式 $H\psi=E\psi$ 成立。

解：已知 $$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi}{l}x \tag{1}$$

$$E_n=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ml^2} \tag{2}$$

一维势能箱薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}=E\psi \tag{3}$$

分别对式（1）求一级与二级导数

$$\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}=\frac{n\pi}{l}\sqrt{\frac{2}{l}}\cos\frac{n\pi}{l}x$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}=-\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi}{l}x$$

代入式（3），得

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ml^2}\psi=E\psi$$

$$E=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ml^2}$$

同式（2）比较，完全一致，即 $H\psi=E\psi$

1-15 若在一维宽度为 a 的势阱中，电子遵守德布罗意关系式，求基态波长为若干？

解法 1：已知一维宽度为 a 的势阱能量 $E_n=\frac{n^2h^2}{8ma^2}$，基态 $n=1$，势阱中 $V=0$。

$$E_1=\frac{h^2}{8ma^2}=\frac{p^2}{2m}$$

求得

$$p=\frac{h}{2a},\ \frac{h}{p}=2a$$

根据德布罗意关系式

$$\lambda=\frac{h}{p}=2a$$

解法 2：微观粒子的能量 $E_n=h\nu$，一维宽度为 a 的势阱能量 $E_n=\frac{n^2h^2}{8ma^2}$

所以，有

$$h\nu=\frac{n^2h^2}{8ma^2}$$

$$\nu=\frac{n^2h}{8ma^2}$$

已知波长 λ 为

$$\lambda=\frac{u}{\nu}$$

$$u=\frac{1}{2}v$$

式中，u 为德布罗意波的传播速度，又称相速度；v 为粒子的运动速度。

代入上式，. 有

$$\lambda=\frac{\frac{1}{2}v}{\nu}=\frac{v}{2\nu} \tag{1}$$

粒子的动能

$$E_1=\frac{1}{2}mv^2=\frac{h^2}{8ma^2}$$

求得

$$v=\frac{h}{2ma}$$

代入式（1）

$$\lambda=\frac{\frac{h}{2ma}}{2\frac{h}{8ma^2}}=2a$$

1-16 在长度为 l 的一维势能箱中，粒子的能量 $E_n=\frac{n^2h^2}{8ml^2}$，若在长度为 $l=1\text{nm}$ 的共轭分子中有一个电子，问 $n=2$ 和 $n=1$ 之能级间隔是多少？分别以 J，$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，eV，$\text{cm}^{-1}$表示。

解：已知两相邻能级间隔

$$\Delta E_n=E_{n+1}-E_n=\frac{h^2}{8ml^2}(2n+1)$$

对于 $n=1$，$l=1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$

$$\begin{aligned}\Delta E_n &=\frac{(6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s})^2}{8\times9.109\times10^{-31}\text{kg}\times(1\times10^{-9}\text{m})^2}\times3\\ &=1.81\times10^{-19}\text{J}\end{aligned}$$

$$\Delta E_n = 1.81\times10^{-19}\,\text{J}\times6.022\times10^{23}\,\text{mol}^{-1}$$
$$=108.8\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta E_n = \frac{108.8\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{96.49\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{eV}^{-1}} = 1.13\,\text{eV}$$
$$\Delta E_n = \frac{108.8\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{1.196\times10^{-2}\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}} = 9.10\times10^{3}\,\text{cm}^{-1}$$

1-17 在某一维势能箱中的电子，观察到最低跃迁频率为 $2.0\times10^{14}\,\text{s}^{-1}$，求箱子的长度。

解：
$$\Delta E = \frac{h^2}{8ml^2}(2n+1)$$

当 $n=1$，有
$$\Delta E = \frac{h^2}{8ml^2}\times3 = h\nu$$
$$l = \left(\frac{3h}{8m\nu}\right)^{\frac{1}{2}}$$
$$= \left(\frac{3\times6.626\times10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s}}{8\times9.11\times10^{-31}\,\text{kg}\cdot2\times10^{14}\,\text{s}^{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
$$= 1.17\times10^{-9}\,\text{m} = 1.17\,\text{nm}$$

1-18 画出一维势能箱中粒子在 $n=2$，$n=5$ 时态的 ψ 和 $|\psi|^2$ 示意图。

解：一维势能箱的态函数

$$n=2$$
$$\psi_2 = \sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{2\pi}{l}x$$
$$\psi_2^2 = \frac{2}{l}\sin^2\frac{2\pi}{l}x$$

节点数目 $n-1=2-1=1$

能量 $E_2 = \dfrac{4h^2}{8ml^2}$

$$n=5$$
$$\psi_5 = \sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{5\pi}{l}x$$

$$\psi_5^2=\frac{2}{l}\sin^2\frac{5\pi}{l}x$$

节点数目 $n-1=5-1=4$

能量 $E_5=\dfrac{25h^2}{8ml^2}$

由 ψ_2，ψ_2^2，ψ_5，ψ_5^2 分别对 x 从 0 到 l 作图，得图 1-1。

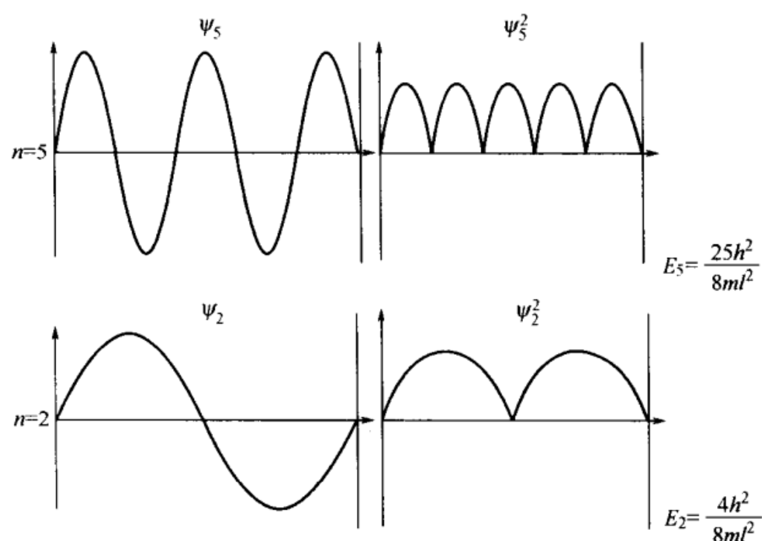


图 1-1　一维势能箱图形

五、补充习题解答

1. 填空题

（1）一维无限深势阱中的粒子，已知处于基态时，在______处几率密度最大。

（2）实物粒子波动性假设由____________首先提出来的，实物粒子的波是__________波。

（3）德布罗意假设首先由________________用__________实验证实的。

（4）在一维无限深势阱中，粒子的活动范围宽度增大，能引起体系的能量________。

（5）Planck 提出___________，标志着量子理论的诞生。

（6）自由粒子定义为_________________，其态函数_____________________。

答案：（1）$\frac{l}{2}$；（2）德布罗意，几率；（3）戴维逊和革末，电子衍射；（4）降低；（5）能量量子化；（6）势能为零的粒子，$\psi = A\exp[-\frac{i}{\hbar}(Et-rp)]$

2. 选择题

（1）普通阴极管管径为 10^{-2} m 数量级，假如电子的速度为 $105\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$，此时电子的速度不确定度 10^{-5}，可用经典力学处理，若以上其他条件不变，阴极管的管径在哪个数量级时必须用量子力学处理？

A　约 10^{-7}m　　B　约 10^{-5}m　C　约 10^{-4}m　D　约 10^{-2}m

（2）波恩对态函数提出统计解释：在某一时刻 t 在空间某处发现粒子的几率与下面哪种形式的态函数成正比。

A　$|\psi|$　　B　$|\psi|^2$　　C　$|\psi|^{1.5}$　　D　$xy|\psi|$

（3）指出下列条件，哪一个不是态函数的标准化条件？

A　单值　　B　连续　　C　有限　　D　正交归一

（4）微观粒子的不确定关系式，如下哪种表述正确？

A　坐标和能量无确定值

B　坐标和能量不可能同时有确定值

C　若坐标准确量很小，则动量有确定值

D　动量值越不准确，坐标值也越不准确

（5）波长为 662.6pm 的光子和自由电子，光子的能量与自由电子的动能比为何值？

A　$10^6:4515$　B　$273:1$　C　$1:35$　D　$546:1$

答案：（1）A；（2）B；（3）D；（4）B；（5）D

3. 问答题

（1）对光而言，能量 $mc=\frac{h}{\lambda}$，波长 $\lambda=\frac{c}{\nu}$，这两公式对实物

粒子是否适用，若不适用，应作何修正？

答：公式 $mc=\frac{h}{\lambda}$，$\lambda=\frac{c}{\nu}$，只适用光，因为式中 c 为光速。不适用于实物粒子。对于光来说，光子的运动速度等于波的传播速度，都等于光速 c。对于实物粒子而言，粒子的运动速度 v 不等于德布罗意波的传播速度 u，可以证明 $v=2u$。由此可以看出，凡涉及粒子运动速度有关的物理量如动量 p，动能 E 都选用速度 v

$$p=mv$$

$$E=\frac{1}{2}mv^2=\frac{p}{2m}$$

凡涉及与波动速度有关物理量，如 λ，都选用速度 u

$$\lambda=\frac{u}{\nu}$$

以上是对动量 p、波长 λ 公式的修正。

(2) 解释原子核外运动的电子为什么不能落到核上？

答：假设原子核外的电子离核的距离为 r，随着电子离核越来越近，即 r 越来越小，它将从原子的线度 10^{-10} m，逐渐变到原子核的线度 10^{-15} m，依不确定关系式（1-2）

$$\Delta p_x \geqslant \frac{h}{4\pi\Delta x}$$

分别代入 $\Delta x=10^{-10}$ m，$\Delta x'=10^{-15}$ m，则有

$$\Delta p_x \geqslant \frac{6.626\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s}}{4\times3.14\times10^{-10}\,\mathrm{m}}=0.53\times10^{-24}\,\mathrm{N\cdot s}$$

$$\Delta p_x' \geqslant \frac{6.626\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s}}{4\times3.14\times10^{-15}\,\mathrm{m}}=0.53\times10^{-19}\,\mathrm{N\cdot s}$$

可见 p_x 与 p_x' 的数量级分别为 10^{-24} 与 10^{-19}。

电子的动能为

$$T_x=\frac{p^2}{2m}$$

式中，m 为电子的质量，$m=9.11\times10^{-31}$ kg，动能数量级分别为

$$T_x=\frac{(0.53\times 10^{-24})^2}{2\times 9.11\times 10^{-31}}=1.54\times 10^{-19}$$

$$T'_x=\frac{(0.53\times 10^{-19})^2}{2\times 9.11\times 10^{-31}}=1.54\times 10^{-9}$$

从上式计算可知，电子要落到核上，其动能数量级增加 10^{10} 倍，电子没有这样大的能量来源。因此，电子不能落到核上。

4. 计算题

（1）一维无限深势阱中运动粒子的态函数为$\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi x}{l}$，试计算动量值。

解：已知

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi x}{l}$$

动量算符

$$\hat{p}_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$

$$\hat{p}_x\psi(x)=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi x}{l}=-i\hbar\sqrt{\frac{2}{l}}\frac{n\pi}{l}\cos\frac{n\pi x}{l}\neq a\psi_n(x)$$

上式表明$\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi x}{l}$不是算符 $\hat{p}_x$ 的本征函数，因此不能求得动量 p_x 的确定值，可求平均值：

$$\begin{aligned}\bar{p}_x &= \int_0^l \psi^*\hat{p}_x\psi\,\mathrm{d}x\\ &= \int_0^l\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi x}{l}\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\sqrt{\frac{2}{l}}\sin\frac{n\pi x}{l}\right)\mathrm{d}x\\ &=-i\hbar\frac{2}{l}\int_0^l\sin\frac{n\pi x}{l}\mathrm{d}\sin\frac{n\pi x}{l}\\ &=-\frac{i\hbar}{l}\sin^2\frac{n\pi x}{l}\Big|_0^l\\ &=0\end{aligned}$$

（2）解出一维自由粒子在$-\frac{l}{2}\sim\frac{l}{2}$区间的态函数与粒子的能量。

解：



一维自由粒子的运动如上所示，粒子沿 x 轴方向运动，坐标点选取 $-\frac{l}{2}$ 与 $\frac{l}{2}$ 的中点。由于是自由粒子，势能为

$$V(x)=0 \tag{1}$$

薛定谔方程写成

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2mE}{\hbar^2}\psi=0 \tag{2}$$

其特解为

$$\psi(x)=A\exp\left(\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}x\right) \tag{3}$$

由归一化条件得

$$A^2\int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}x\right)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}x\right)\mathrm{d}x=1 \tag{4}$$

由此得

$$A=\frac{1}{\sqrt{l}} \tag{5}$$

将式（5）代入式（3），得到态函数

$$\psi(x)=\frac{1}{\sqrt{l}}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}x\right)$$

（3）一个电子限制在原子范围（10^{-10} m）内运动，求这个电子所具有的最小能量。

解：已知 $\Delta x=10^{-10}$ m；根据测不准关系，根据本题题意，取

$$\Delta p_x=\frac{h}{4\pi\Delta x}$$

$$\Delta p_x=\sqrt{[(p_x-\bar{p}_x)^2]_{平均}}$$

对于束缚在空间的粒子，其动量在任何方向上的平均分量必定为零，即 $\bar{p}_x=0$，故 Δp_x 与均方动量的关系为

$$(\Delta p_x)^2=(p_x^2)_{平均}$$

对于三维空间

$$(p_x^2)_{平均} = \frac{1}{3} p^2_{平均}$$

依照这些关系式，可以得到最小的平均动能

$$E = \frac{p^2_{平均}}{2m} = \frac{3(p_x^2)_{平均}}{2m} = \frac{3h^2}{32\pi^2 m(\Delta x)^2}$$

代入有关数据，得

$$\begin{aligned} E &= \frac{3\times(6.626\times10^{-34})^2}{32\times(3.14)^2\times9.11\times10^{-31}\times(10^{-10})^2} \\ &= 4.58\times10^{-19}(\mathrm{J}) \end{aligned}$$

(4) 证明自由粒子一维运动态函数的实数表示式 $\psi_x = A\cos\left[\frac{1}{\hbar}(xp_x - Et)\right]$ 不是方程 $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = E\psi$ 的解，而复数表示式 $\psi_x = A\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Et - xp_x)\right]$是该方程的解。

解：将 $\psi_x = A\cos\left[\frac{1}{\hbar}(xp_x - Et)\right]$代入下式

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial\psi_x}{\partial t} &= -i\hbar A\sin\left[\frac{1}{\hbar}(xp_x - Et)\right]\left(-\frac{1}{\hbar}E\right) \\ &= iEA\sin\left[\frac{1}{\hbar}(xp_x - Et)\right] \neq E\psi_x \end{aligned}$$

所以实数表示式 $\psi_x = A\cos\left[\frac{1}{\hbar}(xp_x - Et)\right]$不是方程的解。

将 $\psi_x = A\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Et - xp_x)\right]$代入下式

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial\psi_x}{\partial t} &= i\hbar A\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Et - xp_x)\right]\left(-\frac{i}{\hbar}E\right) \\ &= EA\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(Et - xp_x)\right] \\ &= E\psi_x \end{aligned}$$

上式结果表明自由粒子一维运动态函数复数表示式是方程的解，这也就说明了为什么自由粒子的态函数要写成复数形式。

(5) 计算下列各粒子的德布罗意波长：

(a) 能量 100eV 的自由电子（质量$=9.11\times10^{-31}$kg）；

(b) 能量 0.1eV 的自由中子（质量$=1.67\times10^{-27}$kg）；

(c) 能量为 0.1eV，质量为 1g 的质点；

(d) 具有 10^5eV 能量的光子波长；

(e) 温度 $T=1$K 时动能 $E=\frac{3}{2}kT$ 的氦原子（质量$=6.7\times10^{-27}$kg），其中 k 为玻尔兹曼常数（$k=1.38\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}$）。

解：(a) 动能可表示为

$$E=\frac{1}{2}mv^2=\frac{p^2}{2m} \tag{1}$$

$$p=\sqrt{2mE}$$

代入式（1-1），有

$$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{\sqrt{2mE}} \tag{2}$$

由题意知，电子的动能为 100eV，已知 $1\mathrm{eV}=1.602\times10^{-19}$J，$E=100\mathrm{eV}\times1.602\times10^{-19}\mathrm{J\cdot(eV)^{-1}}=1.602\times10^{-17}$J，电子质量 $m=9.11\times10^{-31}$kg，代入式（2），得

$$\lambda=\frac{6.626\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}}{\sqrt{2\times9.11\times10^{-31}\mathrm{kg}\times1.602\times10^{-17}\mathrm{J}}}$$
$$=1.226\times10^{-10}\mathrm{m}=122.6\mathrm{pm}$$

(b) 将有关数据代入式（2），有

$$\lambda=\frac{6.626\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}}{\sqrt{2\times1.67\times10^{-27}\mathrm{kg}\times0.1\times1.602\times10^{-19}\mathrm{J}}}$$
$$=9.064\times10^{-11}\mathrm{m}=0.906\mathrm{pm}$$

(c) 将有关数据代入式（2），有

$$\lambda=\frac{6.626\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}}{\sqrt{2\times10^{-3}\mathrm{kg}\times0.1\times1.602\times10^{-19}\mathrm{J}}}$$
$$=11.7\times10^{-23}\mathrm{m}=11.7\times10^{-11}\mathrm{pm}$$

可见其波长较电子、中子短得多。

(d) 对于光子来说，能量 $E=mc^2$，动量 $p=mc$，所以

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mc} = \frac{hc}{mc^2} = \frac{hc}{E}$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34}\,\text{J} \cdot \text{s} \times 3 \times 10^{8}\,\text{m}}{10^{5} \times 1.602 \times 10^{-19}\,\text{J}}$$

$$= 12.41\,\text{pm}$$

此题表明，对于光来说，不能应用式（2）计算波长 λ，因为对于光子的动能

$$E = mc^2 = pc \neq \frac{p^2}{2m}$$

（e）动能 $E = \frac{3}{2}kT$，式中 k 为玻尔兹曼常数，$k = 1.38 \times 10^{-23}$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$，代入式（2），有

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{3mkT}}$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34}\,\text{J} \cdot \text{s}}{\sqrt{3 \times 6.7 \times 10^{-27}\,\text{kg} \times 1.38 \times 10^{-23}\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times 1\text{K}}}$$

$$= 1.26 \times 10^{-9}\,\text{m}$$

（6）设 $\psi(x) = \exp(ikx)$，粒子的位置几率分布如何？这个波函数能否归一化？

解：根据式（1-3），几率密度为

$$\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}\tau} = |\psi|^2 = \psi^* \psi = \exp(-ikx) \cdot \exp(ikx) = 1$$

表明粒子在空间任一点的几率都是 1。这是一个与时间、坐标无关的常数，即坐标是不确定的。

由归一化条件 $\int \psi^* \psi \mathrm{d}\tau = 1$

代入态函数

$$\int_0^{\infty} \exp(-ikx)\exp(ikx)\mathrm{d}x = x\Big|_0^{\infty} \Rightarrow \infty$$

即此态函数是不能归一化的。这个结论很容易理解，因为此题态函数，在空间任一点附近的几率密度都为 1，则在全空间找到粒子的几率，必定为无穷大。

第二章

原子结构与性质

化学反应可以看成是原子之间的成键与断键过程。因此，本书首先应用量子力学基本原理处理原子结构，并从氢原子开始，由于氢原子是结构最简单的原子，核外只有一个电子，其薛定谔方程可以精确求解。依据解得的结果进而讨论多电子原子结构。此外，还介绍原子的某些性质。

本章主要包括三个问题：原子核外电子的运动状态与能量，原子的电子组态（核外电子排布）及原子的某些性质。

对原子结构与性质的认识是进一步学习分子结构与性质的基础。

一、本章要点

（1）原子核外电子运动状态与能级

① 求解单电子薛定谔方程并讨论其结果，这是本章的核心问题。原子轨道与轨道能量是两个重要概念。

② 三个量子数 n,m,l 是解单电子体系薛定谔方程引入的。考虑电子的自旋运动，引入自旋磁量子数 m_s。四个量子数 n,l,m,m_s 规定单电子的运动状态 ψ_{n,l,m,m_s}，它包括电子的轨道运动与自旋运动两部分。明确量子数取值的相互关系及其所代表的物理意义，可以方便地得到原子轨道表示式及能量。

③ 对于多电子原子体系，应用中心力场模型，求得单电子态函数与能量，进而求得多电子原子体系的态函数与能量。多电子体系的单电子态函数也称为原子轨道。

④ 多电子原子的状态与表示各个状态能级的光谱项。

(2) 基态原子核外电子的排布原则　泡利原理、能量最低原理、洪特规则。

(3) 原子的性质　电离能、电子亲和能、电负性。

二、重要概念

类氢原子，波恩-奥根海默近似，分离变量法，球谐函数；主量子数，角量子数，磁量子数，自旋磁量子数；原子轨道，径向分布函数，电子云；中心力场模型，单电子近似，屏蔽常数；全同粒子，对称，反对称，非对称函数；泡利原理，斯莱特行列式；电子组态，原子量子数，原子光谱项，光谱支项，多重态，三重态，单重态。

三、基本内容

1. 原子核外电子的运动状态与能级

(1) 量子力学处理微观粒子体系的一般步骤

① 给出体系势能函数的具体形式，写出哈密顿算符，进而写出薛定谔方程。

② 解薛定谔方程，根据边界条件，求得体系能量和态函数。

③ 讨论所得结果。

(2) 类氢原子体系的薛定谔方程及解　类氢原子是由带正电荷的原子核与核外只有一个电子组成的双粒体系，如氢原子和类氢离子（He^{+}，Li^{2+}，Be^{3+}，…）。

① 薛定谔方程

a. 给出体系势能

$$V=-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{2-1}$$

式中，ε_0 为真空介电常数。

b. 采用玻恩-奥根海默（Born-Oppenheimer）近似。假定电子运动时核不动，也称核固定近似。把原子的质心放在坐标原点，将折合质量 $\mu=\frac{Mm}{M+m}$ 近似为电子的质量 m，其哈密顿算符可以写成

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{2-2}$$

则薛定谔方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi=E\psi \tag{2-3}$$

② 解薛定谔方程

a. 坐标变换（从直角坐标系变成球极坐标系）。由式（2-1）看出势能 V 只是 r 的函数，与方向无关，即电子在球对称场中运动，像许多物理问题一样，如果用反映体系对称性的坐标系，则可以使问题得到简化，因此，将拉普拉斯（Laplace）算符 ∇^2 从直角坐标系换成球极坐标系。

直角坐标系：

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{2-4}$$

球极坐标系：

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{1}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \tag{2-5}$$

于是类氢原子的球极坐标系的薛定谔方程为

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{1}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi=0 \tag{2-6}$$

式中，$\psi=\psi(r,\theta,\phi)$。

b. 分离变量法（把含有三个变量的偏微分方程分离成三个分别只有一个变量的常微分方程）。将态函数 $\psi(r,\theta,\phi)$，分离成分别以 r、θ、ϕ 为独立变量的三个函数之积：

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi) \tag{2-7}$$

式中，$R(r)$ 为态函数的径向部分；而 $\Theta(\theta)$、$\Phi(\phi)$ 为态函数的角度部分，将 $\Phi(\phi)$ 和 $\Theta(\theta)$ 合并写成

$$Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi) \tag{2-8}$$

称 $Y(\theta,\phi)$ 为球谐函数，于是

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\cdot Y(\theta,\phi) \tag{2-9}$$

经变量分离以后，得到下列三个分别只含有一个变量的常微分方程

$\Phi(\phi)$ 方程 $$-\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\phi^2}=m^2 \qquad (2\text{-}10)$$

$\Theta(\theta)$ 方程 $$\frac{m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)=\beta \qquad (2\text{-}11)$$

$R(r)$ 方程 $$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{2mr^2}{\hbar^2}r^2\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=\beta \qquad (2\text{-}12)$$

c. 解得的结果。分别解式（2-10）、式（2-11）、式（2-12）。解得 $\Phi(\phi)$、$\Theta(\theta)$、$R(r)$，代入式（2-9）得到类氢原子的态函数

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)=R_{n,l}(r)\cdot\Theta_{l,m}(\theta)\cdot\Phi_m(\phi) \qquad (2\text{-}13)$$

解 $\Phi(\phi)$ 方程引入量子数 m，取值为

$m=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots,\pm l$ （共有 $2l+1$ 个值）

解 $\Theta(\theta)$ 方程引入量子数 l，取值为

$l=0,1,2,3,\cdots,n-1$ （通常依次用 s,p,d,f,…表示）

解 $R(r)$ 方程引入量子数 n，取值为

$$n=1,2,3,\cdots$$

③ 态函数讨论

a. 原子轨道。式（2-13）是原子的单电子态函数。原子的单电子态函数 $\psi_{n,l,m}$ 称为原子轨道。

b. $\psi_{n,l,m}$ 是归一化态函数

$$\int|\psi_{n,l,m}|^2\mathrm{d}\tau=1 \qquad (2\text{-}14)$$

在球极坐标中

$$\mathrm{d}\tau=r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \qquad (2\text{-}15)$$

代入式（2-14），得

$$\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi}|\psi_{n,l,m}|^2r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi=1 \qquad (2\text{-}16)$$

引入式（2-7）有

$$\int_0^\infty|R|^2r^2\mathrm{d}r\int_0^\pi|\Theta|^2\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}|\Phi|^2\mathrm{d}\phi=1 \qquad (2\text{-}17)$$

若 R、Θ、Φ 分别归一化，则有

$$\int_0^\infty |R|^2 r^2 \mathrm{d}r = 1 \quad (2\text{-}18)$$

$$\int_0^\pi |\Theta|^2 \sin\theta \mathrm{d}\theta = 1 \quad (2\text{-}19)$$

$$\int_0^{2\pi} |\Phi|^2 \mathrm{d}\phi = 1 \quad (2\text{-}20)$$

c. 简并态，简并度。对应每一个能量 E_n，可有 n^2 个独立的状态，这种能量相同的不同状态，称为简并态，简并态的数目称为简并度。

④ 能量。单电子体系的能量为

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{Z^2}{n^2}$$

$$= -13.6\frac{Z^2}{n^2}(\mathrm{eV}) \quad n=1,2,3,\cdots \quad (2\text{-}21)$$

能量为负值是因为把电子离核无穷远处作为势能零点。由式(2-21)看出量子数 n 决定体系能量的高低，n 只能取正整数。

(3) 量子数的物理意义

① 主量子数 n。由式(2-21)可见，量子数 n 决定体系的能量，故称为主量子数。

② 角量子数 l。电子的轨道角动量绝对值为

$$|M| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (2\text{-}22)$$

式中，l 取值为 $0,1,2,3,\cdots,n-1$。

由式(2-22)看出，量子数 l 决定电子的轨道角动量绝对值的大小，故命名为角量子数。

③ 磁量子数 m。电子的轨道角动量在磁场方向（z 方向）的分量为

$$M_z = m\hbar \quad (2\text{-}23)$$

式中，m 的取值为 $0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots,\pm l$。

由式(2-23)看出量子数 m 决定角动量在磁场方向的分量，所以称为磁量子数。

④ 自旋量子数 s 和自旋磁量子数。施登-盖拉赫（Stern-Gerlach）

等实验揭示了电子有与轨道运动无关的固有磁矩。乌伦贝克（Uhlenbeek）与古兹米特（Goudsmit）提出了电子自旋假设。自旋角动量绝对值$|M_s|$为

$$|M_s|=\sqrt{s(s+1)}\hbar \tag{2-24}$$

式中，s 称为自旋量子数，只能取$\frac{1}{2}$。

自旋角动量在磁场方向的分量 M_{sz} 为

$$M_{sz}=m_s\hbar \tag{2-25}$$

式中，m_s 称为自旋磁量子数，只能取两个数值：$\pm\frac{1}{2}$。

量子数 n、l、m 是在解单电子薛定谔方程时，为了保证得到合理解而自然引入的。即这三个量子数是求解单电子薛定谔方程得到的。

自旋量子数 s 或自旋磁量子数 m_s 是由电子自旋假设引入的，实验证实了假设的正确性。

(4) 原子轨道与电子云图形　将原子轨道 ψ 与电子云 $|\psi|^2$ 用图形表示出来，使抽象的数学表达式变得形象直观。对了解原子结构和性质，了解原子结合成分子的过程都具有重要意义。

由于 $\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$ 是 r、θ、ϕ 三变量函数，所以 ψ 与 $|\psi|^2$ 的图形需要四维坐标，在三维纸上不可能作图。因此将 ψ 分离为径向部分和角度部分，然后再综合起来可得原子轨道 ψ 及电子云 $|\psi|^2$ 的整体图形。

① 径向部分图

a. 径向函数 $R_{n,l}(r)$-r 图。表示径向函数 $R_{n,l}(r)$ 随 r 变化的图形，给出在离核 r 的球面上原子轨道的数值。$R_{n,l}(r)=0$ 处称为节面，有 $n-l-1$ 个节面。

b. 径向分布函数 $D(r)$-r 图。定义径向分布函数为 $D(r)=r^2R_{n,l}^2(r)$，$D(r)$-r 图表示电子云随 r 变化情况，给出电子在半径为 r 的球面，单位厚度的球壳内出现的几率。$D(r)=0$ 为径向分布函数的节点，其数目仍为 $n-l-1$ 个。在 $D(r)$-r 图中，还出现峰值，所谓峰值即电子在此位置的球壳内出现几率较周围其他位置大，峰值的数目为 $n-l$ 个。

② 角度部分图

a. 原子轨道角度分布图。表示原子轨道角度部分 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 随角度量（θ,ϕ）变化的图形。对这些图作三点说明：(a) 图中标有“+”、“-”号，代表 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 数值的正负；(b) 这些图形是空间图形；(c) 除 s 态外其他 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 的空间分布都是有方向性的，类似于“花瓣”向空间一方向伸展，一般称为“轨道瓣”。

b. 电子云角度分布图。表示原子轨道角度部分 $|Y_{l,m}(\theta,\phi)|^2$ 随角度变量（θ,ϕ）变化的图形。给出电子云的角度分布。同原子轨道角度分布图相似，它们之间的主要区别有两点：(a) 电子云的角度分布图要比原子轨道角度分布图细长；(b) 电子云角度分布图均为正值。

由于 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 与主量子数 n 无关，所以只要角量子数 l 和磁量子数 m 相同，这些原子轨道的角度部分或者电子云角度部分就相同。例如 $2p_z$、$3p_z$、$4p_z$ 它们的原子轨道角度分布图或者电子云角度分布图都一样。还有由于 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 与变量 r 无关，可适用于任何有心力场，故类氢原子体系的角度分布图或者电子云的角度分布图也适用于多电子原子体系。

(5) 多电子原子的结构

① 多电子原子的薛定谔方程。原子核外有两个或两个以上电子的原子称为多电子原子。对于多电子原子体系仍采用玻恩-奥根海默近似。体系的势能不仅要考虑核与电子之间的相互作用，而且还要考虑电子之间的相互作用。故薛定谔方程写成

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2-\sum_{i=1}^{n}\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}\right)\psi=E\psi \quad (2\text{-}26)$$

式中，n 为核外电子数；Z 表示原子序数。括号中第一项是 n 个电子的动能算符；第二项是带正电荷 Ze 的核对 n 个电子的吸引势能算符；第三项是 n 个电子之间的排斥势能算符，r_{ij} 表示第 i 个电子与第 j 个电子之间的距离。第三项求和时重复计算了每对电子之间的排斥能，所以除以 2。由于在第三项中的 r_{ij} 涉及两个电子的坐标，无法分离变量，不可能精确求解薛定谔方程，只能采用近似

方法，下面介绍的中心力场模型就是一种近似方法。

② 中心力场模型。中心力场模型是一种近似方法。

对于含有 N 个电子的原子体系，每个电子都在原子核和其他 $N-1$ 个电子所产生的势场中运动，视 $N-1$ 个电子的电子云分散在核的周围，对原子核是球对称分布，体系中 $N-1$ 个电子对第 i 个电子的瞬间排斥作用，近似看成电荷集中在原点对电子 i 的作用，它只与径向 r 有关。其作用结果相当于部分抵消原子核对 i 电子的吸引作用，即相当于核电荷从 Ze 减少到 $(Z-\sigma_i)e$。其中 σ_i 称为其他电子对第 i 个电子的屏蔽常数。势能 V_i 为

$$V_i=-\frac{(Z-\sigma_i)e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}=-\frac{Z^* e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i} \tag{2-27}$$

式中，$Z^*=Z-\sigma_i$，Z^* 称为有效核电荷。

这样，对于第 i 个电子的薛定谔方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2-\frac{Z^* e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}\right)\psi_i=E_i\psi_i \qquad i=1,2,3,\cdots,n \tag{2-28}$$

式中，E_i 和 ψ_i 分别是单电子 i 的能量和态函数。

显然式 (2-28) 是单电子薛定谔方程，它与类氢原子的薛定谔方程式 (2-3) 的差别仅仅是由 Z 个核电荷变为 $Z-\sigma_i$ 个核电荷，因此仍可用分离变量法求解，得到 E_i 和 ψ_i。多电子体系中的单电子态函数仍然用 n、l、m 三个量子数来确定，认为 $\psi_{n,l,m}$ 符合“轨道”定义，故也称原子轨道

$$\psi_{n,l,m}=R'_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta,\phi) \tag{2-29}$$

因为解 Θ 方程和 Φ 方程与势能项无关，故态函数角度部分 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 与类氢原子体系完全相同。而态函数径向部分 $R'_{n,l}$ 不同于类氢原子体系的 $R_{n,l}$，与 ψ_i 相对应的轨道能量为

$$E_i(\text{eV})=-\frac{Z^{*2}}{n^2}13.6 \tag{2-30}$$

整个原子体系的态函数为

$$\psi=\psi_1\psi_2\cdots\psi_n \tag{2-31}$$

整个原子体系的能量

$$E=E_1+E_2+\cdots+E_n \tag{2-32}$$

③ 屏蔽常数 σ_i

$$\sigma_i = \sum_j \sigma_{j,i}(i \neq j) \qquad j=1,2,\cdots \tag{2-33}$$

式中，$\sigma_{j,i}$表示其他电子 j 对电子 i 的屏蔽常数；j 表示除 i 电子以外所有的电子。

斯莱特（Slater）提出估算 σ_i 的经验规则。

a. 将核外电子按内外次序分组：

|1s|2s,2p|3s,3p|3d|4s,4p|4d|4f|

b. 外面各组电子对内部各组电子不产生屏蔽作用，$\sigma=0$。

c. 1s 同一组电子之间的屏蔽常数 $\sigma=0.30$，其余各同一组电子之间的屏蔽常数 $\sigma=0.35$。

d. 各相邻组间，对于 s、p 电子，内组电子的屏蔽常数 $\sigma=0.85$，更内组电子的屏蔽常数 $\sigma=1$。如果是 d、f 电子，相邻内组不论是 s、p、d、f 电子的屏蔽常数都是 $\sigma=1$。显然，更内层也是 1。此法适用于主量子数为 1～4 的轨道，更高的轨道则准确性变差。

（6）电子的自旋

① 旋登-盖拉赫实验证明了电子有自旋运动。处于 s 态氢原子束通过狭缝和不均匀磁场，分裂为两条靠得很近的谱线，表明原子具有磁矩，已知处于 s 态的电子的轨道磁矩为零，说明原子磁矩起源于另外一种运动形式。乌伦贝克（Uhlenbeck）和古兹米特（Goudsmit）于 1905 年提出电子自旋假设。

② 自旋态函数 η_{m_s}。电子的自旋运动状态用自旋态函数 η_{m_s} 描述。由于自旋磁量子数 $m_s=\pm\frac{1}{2}$表示两种自旋状态，对于 $m_s=\frac{1}{2}$的自旋状态用自旋态函数 α 表示；对于 $m_s=-\frac{1}{2}$的自旋状态用自旋态函数 β表示。

③ 电子的完全态函数 ψ_{n,l,m,m_s}。四个量子数 n、l、m、m_s 规定单电子的运动状态 ψ_{n,l,m,m_s}，它被称为电子的完全态函数，包括电

子的轨道运动与自旋运动两部分，在忽略此两种运动相互作用的情况下，ψ_{n,l,m,m_s}可以表示成轨道态函数与自旋态函数的乘积

$$\psi_{n,l,m,m_s}=\psi_{n,l,m}\,\eta_{m_s} \tag{2-34}$$

式中，η_{m_s}表示自旋态函数，代表α态或β态。ψ_{n,l,m,m_s}被称为旋轨轨道。

(7) 原子状态与原子光谱项

① 引入原子量子数的说明。对于多电子原子体系，应用四个量子数n、l、m、m_s规定单电子的运动状态ψ_{n,l,m,m_s}，这是近似处理的结果，忽视了以下作用。

a. 剩余作用。对于电子与电子之间的排斥作用，当前采用平均势场近似模型计算，即将电子看成在核及其他电子组成的平均势场中运动。这样计算的结果，未能包括全部电子之间的相互作用，还有一部分未计算在内，称为剩余作用。

b. 交换作用。在满足洪特规则的情况下，电子自旋平行排布，存在静电排斥能，称为交换作用。

c. 自旋-轨道偶合作用。电子的自旋、轨道运动相应磁矩之间的作用。

还有电子轨道磁矩之间的作用，自旋磁矩之间的作用，因作用很弱，不予考虑。

这些相互作用对原子状态的影响不算小，因此不能用单电子态函数简单加和表示原子的状态。但是，各个电子角动量的偶合（将n个电子角动量进行矢量和，得出总的角动量的过程叫偶合）体现了电子轨道与自旋之间的电磁相互作用。如总轨道角动量、总自旋角动量、总角动量。应用这些角动量来描述原子的状态，能够包括以上三点主要作用，因而引入总轨道角量子数L、总子旋量子数S、总角动量量子数J表征原子的状态，得到较准确的结果。

② 原子光谱项。原子状态的能量主要由L、S决定，J影响较小，在光谱上为了表示原子状态能级的高低，引入光谱项记为

$$^{2S+1}L \tag{2-35}$$

式中，L为总轨道角动量量子数，L可取以下数值

$$0,1,2,3,\cdots$$

$$S, P, D, F, \cdots$$

下面一行大写字母符号是光谱上的习惯表示，写在式（2-35）左上角的 $2S+1$ 称为光谱的多重性。当 $S=0$，$2S+1=1$ 称为单重态。当 $S=1$，$2S+1=3$ 称为三重态。

总角动量量子数 J 虽然对能级影响较小，但它反映了自旋-轨道偶合作用，J 值不同，在外磁场中分裂为不同状态，故有时需要将 J 写在 L 的右下角定义为光谱支项

$$^{2S+1}L_J \tag{2-36}$$

对于给定 J 值，总角动量在磁场方向分量量子数 m_j 所取的数值有 $2J+1$ 个，故每一个光谱支项还包括 $2J+1$ 个状态。当忽略自旋和轨道相互作用时，这些状态属于同一能级，但当存在外磁场时，总角动量在 Z 轴方向有 $2J+1$ 个不同取向，从而分裂成更细的 $2J+1$ 个能级，这就是塞曼效应。

2. 基态原子核外电子排布原则

对于多电子原子体系，在类氢原子薛定谔方程精确求解结果的基础上，再引入单电子近似，求得单电子态函数（原子轨道）及能量，多电子原子体系中单电子的能量由主量子数 n 及角量子数 l 决定，因而由 n、l 决定多电子原子体系电子的能级，再利用泡利（Pauli）原理、最低能量原理、洪特（Hund）规则能够确定出基态原子核外电子的排布，可以相当满意地阐明元素周期律。这是薛定谔方程的重要成就之一。

（1）泡利原理　描述多电子体系的完全态函数，交换其中任意两个电子的坐标后，态函数必须是反对称的，称为泡利原理。泡利原理也可表述为在一个多电子原子中，不允许有 2 个电子具有完全相同的四个量子数 (n, l, m, m_s)。或者说在同一个原子轨道中，最多只能有两个电子，其自旋量子数必须相反。

（2）最低能量原理　在不违背泡利原理的前提下，电子的排布尽可能使体系的能量最低。

（3）洪特规则　在等能量（n, l 相同）的轨道上，自旋平行电子数最多时，原子的能量最低，所以在能量相同的轨道上，电子尽可能分占不同的轨道，且自旋平行。

3. 原子的性质

不同元素的原子由于原子核的组成、电子组态的不同，具有不同的性质，一种是气态自由原子的性质，它与别的原子无关，如原子的电离能、电子亲和能等；另一种是化合物中原子的性质，如电负性等。对这些性质的认识，有助于了解不同原子所形成化学键的特性。

（1）电离能　气态原子失去一个电子成为气态一价正离子所需要的能量，称为第一电离能，用 I_1 表示；气态一价正离子，再失去一个电子成为二价气态正离子所需要的能量称为第二电离能，用 I_2 表示。

原子电离能的大小和原子的价态、原子轨道的能级有关。

（2）原子的电子亲和能　气态原子获得一个电子成为气态一价负离子所放出来的能量，称为电子亲和能，用 Y 表示。原子的电子亲和能与原子核对电子的吸引以及其他电子的排斥作用有关。

（3）原子的电负性　成键原子对电子的吸引能力的相对大小，称为原子的电负性。通常使用的都是鲍林（Pauling）电负性。

四、习题解答

2-1　下列各句正确的，在题号前用“√”标出。

（a）氢原子所有状态在核处的 $\psi_{n,l,m}$ 为零。

（b）氢原子的基态径向分布函数在原子核处最大。

√（c）氢原子的基态在原点处 $|\psi|^2$ 最大。

（d）量子数 n 的最小允许值为零。

√（e）氦原子基态态函数是每个电子态函数的乘积。

√（f）一个电子的自旋量子数 s 在 z 轴分量可能值为 $\pm\frac{1}{2}$。

2-2　证明 $l=1$ 的 $\Theta_{l,m}(\theta)$ 函数是正交归一的。

证明：取 $n=1$，$l=1$，$|m|=0,1$，则有 $\Theta_{1,0}=\frac{\sqrt{6}}{2}\cos\theta$，$\Theta_{1,1}=\frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta$。

（a）证明归一，即 $\int_0^{\pi}|\Theta|^2\sin\theta\mathrm{d}\theta=1$

$$\int_0^\pi |\Theta_{1,0}|^2 \sin\theta d\theta = \int_0^\pi \left(\frac{\sqrt{6}}{2}\cos\theta\right)^2 \sin\theta d\theta$$

$$= -\frac{6}{4}\int_0^\pi \cos^2\theta d\cos\theta$$

$$= -\frac{3}{2\times 3}\cos^{2+1}\theta \Big|_0^\pi$$

$$= -\frac{1}{2}(-1 - 1) = 1$$

$$\int_0^\pi |\Theta_{1,1}|^2 \sin\theta d\theta = \int_0^\pi \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 \sin^2\theta \sin\theta d\theta$$

$$= -\frac{3}{4}\int_0^\pi (1-\cos^2\theta) d\cos\theta$$

$$= -\frac{3}{4}\int_0^\pi d\cos\theta + \frac{3}{4}\int_0^\pi \cos^2\theta d\cos\theta$$

$$= -\frac{3}{4}\left(-2 + \frac{2}{3}\right) = 1$$

（b）证明正交

$$\int_0^\pi \Theta_{1,0}\Theta_{1,1} \sin\theta d\theta = \int_0^\pi \frac{\sqrt{6}}{2}\cos\theta \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta \sin\theta d\theta$$

$$= \int_0^\pi \frac{\sqrt{18}}{4}\sin^2\theta d\sin\theta$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{4}\sin^3\theta \Big|_0^\pi = 0$$

2-3 证明 $R_{1,0}$ 是式（2-12′）（教材）的一个解（取 $Z=1$）。

证明：由表 2-3（教材）查得 $R_{1,0}(r) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$，$\rho = \frac{2Z}{na_0}r$。

取 $Z=1$，$n=1$，则

$$R_{1,0} = 2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

方程式（2-12′）（教材），在 $Z=1$ 时，有

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=l(l+1)$$

在 $l=0$ 时，有

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{2mr^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=0$$

将$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)=2r\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}+r^2\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}r^2}$代入上式，经变换得

$$\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}r^2}+\frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E+\frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)R=0 \tag{1}$$

已求得 $E_1=-\frac{m\mathrm{e}^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}=-\frac{\mathrm{e}^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0}\left(a_0=\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m\mathrm{e}^2}\right)$，求 $R_{1,0}$一阶、二阶导数

$$\frac{\mathrm{d}R_{1,0}}{\mathrm{d}r}=2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(-\frac{1}{a_0}\right)\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)=-2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

$$\frac{\mathrm{d}^2R_{1,0}}{\mathrm{d}r^2}=2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

代入式（1），得

$$2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)-\frac{4}{r}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)+$$

$$\frac{2m}{\hbar^2}\left(-\frac{\mathrm{e}^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0}+\frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)=0$$

将各项除以 $2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$，得

$$\left(\frac{1}{a_0}\right)^2-\frac{2}{r}\left(\frac{1}{a_0}\right)+\frac{m\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}\left(-\frac{1}{a_0}+\frac{2}{r}\right)=0$$

$$\frac{1}{a_0}\left(\frac{1}{a_0}-\frac{2}{r}\right)-\frac{1}{a_0}\left(\frac{1}{a_0}-\frac{2}{r}\right)=0$$

所以 $R_{1,0}=2\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$是式（2-12′）（教材）的一个解。

2-4 给出锂的 $2\mathrm{s}^1$ 电子在半径 $r=1\mathrm{nm}$、厚度为 0.01nm 球壳内出现的几率。

解：令 $2\mathrm{s}^1$ 电子在厚度为 0.01nm 球壳内出现的几率为 P

$$P=|\psi_{2s}|^2\cdot 4\pi r^2\mathrm{d}r$$

由 $\psi_{2s}=\dfrac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}(2-\rho)\exp\left(-\dfrac{\rho}{2}\right)$，则 $|\psi_{2s}|^2=\dfrac{1}{32\pi}\left(\dfrac{Z}{a_0}\right)^3(2-\rho)^2\exp(-\rho)$ 代入上式得

$$P=\frac{1}{32\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3(2-\rho)^2\exp(-\rho)4\pi r^2\mathrm{d}r$$

其中 $\rho=\dfrac{2Z}{na_0}r$，当 $n=2$，$\mathrm{Li}(Z=3)$，则 $\rho=\dfrac{3}{a_0}r$（$a_0=0.529\times 10^{-10}\mathrm{m}$），同时将 $r=10^{-9}\mathrm{m}$、$\mathrm{d}r=0.01\times 10^{-9}\mathrm{m}=10^{-11}\mathrm{m}$ 代入上式得

$$\begin{aligned}P&=\frac{1}{8}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3\left(2-\frac{3}{a_0}r\right)^2\exp\left(-\frac{3r}{a_0}\right)r^2\mathrm{d}r\\&=\frac{1}{8}\left(\frac{3}{0.529\times 10^{-10}}\right)^3\left(2-\frac{3}{0.529\times 10^{-10}}\times 10^{-9}\right)^2\\&\quad\exp\left(-\frac{3\times 10^{-9}}{0.529\times 10^{-10}}\right)\times(10^{-9})^2\times 10^{-11}\\&=1.6\times 10^{-19}\end{aligned}$$

2-5 给出原子序数 $Z\leqslant 10$ 各元素，1s 轨道电子几率最大（或最可几）位置。

解：1s 轨道为 $n=1$，$l=0$，$m=0$，由表 2-4（教材）查出

$$\psi_{1s}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{\rho}{2}\right),\ \rho=\frac{2Z}{na_0}r$$

将 $n=1$ 代入上式得

$$\psi_{1s}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{Z}{a_0}r\right)$$

径向分布函数 $\qquad D=4\pi r^2\psi_{1s}^2$

$$\begin{aligned}D&=4\pi r^2\left[\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{Z}{a_0}r\right)\right]^2\\&=4\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3r^2\exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right)\end{aligned}$$

求极值

$$\frac{dD}{dr}=4\pi\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3\left[2r\exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right)-\frac{2Z}{a_0}r^2\exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right)\right]=0$$

整理得
$$4\pi\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3\left(1-r\frac{Z}{a_0}\right)=0$$

$$1-r\frac{Z}{a_0}=0$$

$$r=\frac{a_0}{Z}\qquad (Z=1,2,3,\cdots,10)$$

2-6 写出 $n=4$，$l=3$ 的类氢原子轨道及简并度。

解：$n=4$，$l=3$，则 $m=0,\pm1,\pm2,\pm3$

各原子轨道为：$\psi_{4,3,0}$，$\psi_{4,3,1}$，$\psi_{4,3,-1}$，$\psi_{4,3,2}$，$\psi_{4,3,-2}$，$\psi_{4,3,3}$，$\psi_{4,3,-3}$，简并度为 7。

2-7 计算类氢原子 3p，$4d_{xy}$ 轨道的电子角动量以及沿磁场方向的分量（$\hbar=1.055\times10^{-34}$J・s）。

解：(a) 3p 轨道 $l=1$ 则

$M_l=\sqrt{l(l+1)}\hbar=\sqrt{2}\hbar=1.41\hbar=1.49\times10^{-34}$J・s

$M_z=m\hbar, m=0,\pm1$

$M_z=0,\pm1.055\times10^{-34}$J・s

(b) 由表 2-4（教材）可知 $4d_{xy}$ 轨道 $l=2$，$m=-2$ 则

$M_l=\sqrt{2(2+1)}\hbar=\sqrt{6}\hbar=2.58\times10^{-34}$J・s

$M_z=-2\times1.055\times10^{-34}$J・s

$=-2.11\times10^{-34}$J・s

2-8 对于 1s 状态的氢原子，计算电子在离核 0～20pm 范围内的几率。

解：令 1s 电子出现在离核 0～20pm 范围内的几率为 P

$$P=\int_0^b\psi^*\psi d\tau$$

对于 H 的 1s 态 $n=1$，$l=0$，$Z=1$，查表 2-4（教材）得 $\psi_{1s}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$

$$P=\int_0^b|\psi_{1s}|^2r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$$

$$=\int_0^b\left[\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)\right]^2r^2\mathrm{d}r\int_0^\pi\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi$$

$$=\frac{4}{a_0^3}\int_0^b r^2\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)\mathrm{d}r$$

$$=\frac{1}{2}\int_0^b\left(\frac{2r}{a_0}\right)^2\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)\mathrm{d}\left(\frac{2r}{a_0}\right)$$

令$\left(\frac{2r}{a_0}\right)=x$

$$P=\frac{1}{2}\int_0^b x^2\mathrm{e}^{-x}\mathrm{d}x$$

$$=\frac{1}{2}\left[(-x^2\mathrm{e}^{-x})+\int_0^b2x\mathrm{e}^{-x}\mathrm{d}x\right]$$

$$=\frac{1}{2}(-x^2\mathrm{e}^{-x}-2x\mathrm{e}^{-x}-2\mathrm{e}^{-x})\Big|_0^b$$

$$=-\mathrm{e}^{-x}\left(1+x+\frac{x^2}{2}\right)\Big|_0^b$$

$$=-\mathrm{e}^{-\frac{2r}{a_0}}\left(1+\frac{2r}{a_0}+\frac{2r^2}{a_0^2}\right)\Big|_0^{20\mathrm{pm}}$$

$$=1-\mathrm{e}^{-\frac{40\mathrm{pm}}{a_0}}\left(1+\frac{40\mathrm{pm}}{a_0}+\frac{800\mathrm{pm}}{a_0^2}\right)\quad(a_0=52.9\mathrm{pm})$$

$$=1-0.469\times(1+0.756+0.286)$$

$$=1-0.958=0.042$$

2-9 证明 $\Phi_m(\phi)=\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\exp(im\phi)$ 是归一化态函数。

证明：由 $\Phi_m(\phi)=\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\exp(im\phi)$，可知

$$\Phi^*=\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\exp(-im\phi)$$

$$\int_0^{2\pi}\Phi^*\Phi\mathrm{d}\phi=\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\int_0^{2\pi}\exp(im\phi)\exp(-im\phi)\mathrm{d}\phi$$

$$=\frac{1}{2\pi}\times2\pi=1$$

2-10 写出 Li^{2+} 离子的薛定谔方程及基态能量。

解：Li^{2+} 离子的动能算符为 $\hat{T}=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$，势能算符为 $V=-\dfrac{3e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$，则其薛定谔方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{3e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi=E\psi$$

方程中，m 和 r 分别代表电子的质量和电子到核的距离；∇^2、ψ 和 E 分别代表 Laplace 算符、体系的状态函数和该状态下的能量；$\hbar=\dfrac{h}{2\pi}$，h 为 Planck 常数，ε_0 为真空介电常数。

Li^{2+} 离子基态能量为

$$E=-13.6\frac{Z^2}{n^2}=-13.6\times\frac{9}{1}=-122.4\text{eV}$$

2-11 写出氢原子下列电子组态的光谱项和光谱支项：(a) 1s；(b) 3p；(c) 3d。

解：(a) 1s

$$L=l=0,\ S=s=\frac{1}{2},\ J=L+S=\frac{1}{2}$$

则光谱项为 ^2S，光谱支项为 $^2S_{\frac{1}{2}}$。

(b) 3p

$$L=l=1,\ S=s=\frac{1}{2},\ J=L+S=\frac{3}{2},\ J=L-S=\frac{1}{2}$$

则光谱项为 ^2P，光谱支项为 $^2P_{\frac{3}{2}}$，$^2P_{\frac{1}{2}}$。

(c) 3d

$$L=l=2,\ S=s=\frac{1}{2},\ J=L+S=\frac{5}{2},\ J=L-S=\frac{3}{2}$$

则光谱项为 ^2D，光谱支项为 $^2D_{\frac{5}{2}}$，$^2D_{\frac{3}{2}}$。

2-12 给出 ^4F 的 L 值和 S 值。

解：^4F，$L=3$，$2S+1=4$，则 $S=\dfrac{3}{2}$。

2-13 计算锂原子、铍原子的 2s 电子的有效核电荷 Z^*。

解：Li 原子的基态电子组态为 $(1s)^2(2s)^1$。对于 2s 电子，1s 电子为其相邻内组电子，每个 1s 电子对 2s 电子的屏蔽常数 $\sigma=0.85$，故 $\sigma_{2s}=2\times0.85=1.7$，$Z^*(2s)=3-1.7=1.3$

Be 原子的基态电子组态为 $(1s)^2(2s)^2$。

$\sigma_{2s}=2\times0.85+0.35=2.05$，$Z^*(2s)=4-2.05=1.95$

2-14 $Z\leqslant10$ 的元素中，哪一个元素在基态时具有最多不成对的电子？

解：H：$1s^1$　　He：$1s^2$

Li：$1s^22s^1$　　Be：$1s^22s^2$

B：$1s^22s^22p^1$　　C：$1s^22s^22p_x^12p_y^1$

N：$1s^22s^22p_x^12p_y^12p_z^1$　　O：$1s^22s^22p_x^22p_y^12p_z^1$

F：$1s^22s^22p_x^22p_y^22p_z^1$　　Ne：$1s^22s^22p^6$

故 N 具有最多不成对电子。

2-15 已知原子 F、Cl、Br、I 的电离能 I_1 分别为 17.42eV、12.97eV、11.81eV、10.44eV，电子亲和能 Y 分别为 3.48eV、3.61eV、3.40eV 和 3.11eV，求这些原子的慕利肯电负性。

解：慕利肯电负性计算公式 $\chi_m=0.18(I_1+Y)$

$$\chi_{mF}=0.18\times(17.42+3.48)=3.76$$

$$\chi_{mCl}=0.18\times(12.97+3.61)=2.98$$

$$\chi_{mBr}=0.18\times(11.81+3.40)=2.74$$

$$\chi_{mI}=0.18\times(10.44+3.11)=2.44$$

2-16 查出相应离解能 D，分别求出氯化氢（HCl）、溴化氢（HBr）分子中元素的电负性差，若氢原子（H）的 $x_H=2.1$，求氯（Cl）、溴（Br）的鲍林电负性，并同表 2-5（教材）中的数值比较。

解：AB 分子中原子 A 与 B 之间电负性的差别可由下式计算

$$x_A-x_B=0.102\Delta^{\frac{1}{2}}$$

式中，x_A、x_B 为原子 A 和 B 的电负性；Δ 为额外键能（$kJ\cdot mol^{-1}$）

$$\Delta = D_{AB} - (D_{A_2} D_{B_2})^{\frac{1}{2}}$$

D 为各键的离解能。查表得

$$D_{HCl} = 431\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \ D_{HBr} = 366\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$D_{Cl_2} = 242\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \ D_{Br_2} = 193\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$D_{H_2} = 430.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对 HCl 有

$$\Delta_{HCl} = 431 - \sqrt{430.9 \times 242} = 108.1$$
$$x_{Cl} - x_H = 0.102 \Delta_{HCl}^{\frac{1}{2}} = 0.102 \times \sqrt{108.1} = 1.06$$
$$x_{Cl} = 2.1 + 1.06 = 3.16 = 3.2$$
$$\Delta_{HBr} = 366 - \sqrt{430.9 \times 193} = 77.6$$
$$x_{Br} - x_H = 0.102 \Delta_{HBr}^{\frac{1}{2}} = 0.102 \times \sqrt{77.6} = 0.90$$
$$x_{Br} = 2.1 + 0.9 = 3.0$$

表中数据 $x_{Cl} = 3.0$，$x_{Br} = 2.8$，因此计算结果有一定误差。

五、补充习题解答

1. 填空题

(1) He^+ 离子的薛定谔方程为________________________。

(2) 用分离变量法解类氢原子薛定谔方程采用的主要近似是____________________。

(3) 已知 Cu 的原子序数为 29，写出核外电子排布______________________________。

(4) 钠的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$，写出光谱项__________，光谱支项__________。

(5) 采用中心力场模型处理 Li 原子体系的完全态函数为____________，体系能量为____________________。

(6) 写出 d^2 可能的总轨道角量子数____________________。

(7) 离核越近 $R_{1s}(r)$ 其值____________________，离核越近 $D = r^2 R_{1s}^2(r)$ ____________________。

(8) 原子轨道是原子中的单电子态函数，每个原子轨道最多只能容纳______个电子。

(9) 氢原子态函数 $\psi(r,\theta,\phi)$ 可以写作 $R(r)$、$\Theta(\theta)$、$\Phi(\phi)$ 三个函数的乘积，它们分别由量子数________、________、________来规定。

(10) 如一原子的轨道磁量子数 $m=0$，主量子数 $n\leqslant 2$ 则可能的轨道为________________________。

(11) 在一定电子组态下，描写多电子原子状态的量子数是________________________。

(12) 两个氢原子，第一个的电子处于主量子 $n=1$ 的轨道，第二个处于 $n=4$ 的轨道，原子势能较低的是____________________，原子电离能较低的是____________________。

(13) 多电子原子中的一个光谱支项为 $^3D_2$，据此给出原子的总轨道角动量量子数________________，原子的总自旋角动量量子数____________，原子总角动量量子数____________，在磁场中分裂出____________个塞曼能级。

(14) 氢原子的态函数为 $\psi_{3,2,1}$，写出轨道能量____________，轨道角动量______，轨道角动量在磁场方向的分量______。

答案：

(1) $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = E\psi$；(2) 玻恩-奥根海默近似；(3) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$；(4) ^2S，$^2S_{\frac{1}{2}}$；(5) $\psi=\psi_1\psi_2\psi_3$，$E=E_1+E_2+E_3$；(6) 4，3，2，1，0；(7) 越大，由极大值变小；(8) 两；(9) n,l；l,m；m；(10) 1s,2s,$2p_z$；(11) L,S,J,m_s；(12) 第一个原子，第二个原子；(13) $L=2$，$S=1$，$J=2$，$2J+1=5$；(14) -1.51eV，$2.45\hbar$，$\hbar$

2. 选择题

(1) 关于四个量子数 n、l、m、m_s，下列叙述正确的是

A　由实验测定的

B　解类氢原子薛定谔方程得到的

C　解类氢原子薛定谔方程得到 n、l、m，由电子自旋假设引入 m_s

D　由自旋假设引入的

(2) 下列各式错误的是

A　$\int_0^{\infty} |R|^2 r^2 \mathrm{d}r = 1$　　B　$\int_0^{\pi} |\Theta|^2 \sin\theta \mathrm{d}\theta = 1$

C　$\int_0^{2\pi} |\Phi|^2 \mathrm{d}\phi = 1$　　D　$\int |\psi|^2 \mathrm{d}r = 1$

(3) 决定多电子原子轨道的能量是

A　n　　B　n,l,Z　　C　$n+0.4l$　　D　n,m

(4) 对氢原子 Φ 方程求解，指出下列叙述错误者

A　可得复数解 $\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\phi)$，$m = \pm|m|$

B　将两个独立特解线性组合可得到实数解

C　根据态函数的单值性，确定 $m=0,\pm1,\pm2,\cdots,\pm l$

D　根据归一化条件 $\int_0^{2\pi} |\Phi_m(\phi)|^2 \mathrm{d}\phi = 1$，求得 $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$

(5) 用来表示核外某电子运动状态的下列各组量子数 (n,l,m,m_s) 中，合理的是

A　2,1,0,0　B　$0,0,0,\frac{1}{2}$　C　$3,1,2,\frac{1}{2}$　D　$2,1,-1,-\frac{1}{2}$

(6) 氢原子 3d 状态轨道角动量沿磁场方向的分量最大值是

A　$5\hbar$　　B　$4\hbar$　　C　$3\hbar$　　D　$2\hbar$

(7) 请从如下表示式找出径向分布函数

A　R^2　　B　$R^2\mathrm{d}r$　　C　r^2R^2　　D　$r^2R^2\mathrm{d}r$

(8) $R_{n,l}(r)$-r 图中，节点数为

A　$n-1$ 个　　B　$n-l-1$ 个

C　$n-l+1$ 个　　D　$n-l-2$ 个

(9) 原子的电子云角度分布图应该用如下哪一个函数对参数作图

A　$|Y_{l,m}(\theta,\phi)|^2$　　B　$R_{n,l}(r)$

C $r^2R_{n,l}^2(r)$ D $|R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta,\phi)|^2$

(10) 对于单电子原子，在无外场时，能量相同的轨道数是

A n^2 B $2(l+1)$ C $n-1$ D $n-l-1$

(11) 已知 Ca 的第一激发态的电子组态为 $[Ar]3d^14s^1$，其光谱支项有如下四种，指出能量最低的光谱项：

A $^1D_2$ B $^3D_3$ C $^3D_2$ D $^3D_1$

(12) 电子组态 d^9s^1 的光谱项是

A $^3F,^1D$ B $^1D,^3D$ C $^2P,^3P$ D $^1S,^2P$

(13) 基态铬原子的核外电子排布为（原子序数是 24）

A $[Ar]3d^44s^2$ B $[Ar]3d^54s^1$

C $[Ar]3d^64s^0$ D $4s^24p^4$

(14) 在多电子原子中，某个电子具有下列量子数（n,l,m,m_s），其中电子角动量最大的是

A $2,1,-1,\frac{1}{2}$ B $2,0,0,-\frac{1}{2}$

C $3,1,1,-\frac{1}{2}$ D $3,2,-1,\frac{1}{2}$

(15) 描述原子轨道 $3d_{z^2}$ 的一组量子数是

A 2,1,0 B 3,2,0 C 3,1,0 D 3,2,1

(16) He^+ 中的一个电子处于总节面为 3 的 d 态，问该电子的能量应为

A $1E_1$ B $\frac{1}{9}E_1$ C $\frac{1}{4}E_1$ D $\frac{1}{16}E_1$

(17) 氢原子中处于 ψ_{2p} 状态，其角动量在下列哪个轴上的投影有确定值

A x 轴 B y 轴 C z 轴 D x 轴和 y 轴

(18) 对于类氢原子的基态下列结论不正确的是

A E 相同 B M_z 相同 C 简并度 g 相同 D M 相同

(19) Be^{2+} 的一个电子所处的轨道，能量等于氢原子 1s 轨道能，该轨道可能是

A 1s B 2s C 4d D 3p

(20) 4d 的径向分布函数图的极大值与节面数分别为

A 2,1　　B 2,3　　C 4,2　　D 1,3

答案：

(1) C；(2) D；(3) B；(4) C；(5) D；(6) D；(7) C；(8) B；(9) A；(10) A；(11) D；(12) B；(13) B；(14) D；(15) B；(16) B；(17) C；(18) A；(19) C；(20) A

3. 问答题

(1) 简述角度态函数 $Y(\theta,\phi)$ 的重要性。

答：原子轨道 $\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)=R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta,\phi)$，其中 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 称为原子轨道角度部分。由于 $R_{n,l}(r)$ 只与 r 有关，与 θ、ϕ 无关，它是球对称的，所以 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 的图像表示出 $\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$ 在空间的伸展情况，表现出 ψ 的相对大小，这同电子出现的几率有关。因此，原子轨道角度部分在讨论化学键形成、变化和分子构型中起着决定作用［有时轨道这个术语指的是 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$，而不是整个 $\psi_{n,l,m}$ 函数］。因为 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 与变量 r 无关，可适用于任何有心力场，故类氢原子轨道角度部分图也适用于多电子原子体系。

(2) 为什么 2p、3p、4p 轨道图形相同？

答：因为原子轨道角度部分 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 与主量子数 n 无关，所以只要角量子数 l 和磁量子数 m 相同，这些原子轨道角度部分就相同。2p、3p、4p 只是主量子数 n 不同，l、m 都相同，故轨道图形相同。

(3) $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 与 $|Y_{l,m}(\theta,\phi)|^2$ 有何不同？

答：$Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 称为原子轨道角度部分，而 $|Y_{l,m}(\theta,\phi)|^2$ 称为电子云角度部分，两者之间的主要区别是：(a) Y^2 比 Y 的图形细长，例如 p 轨道的角度分布图是两个相切的球，而其电子云的角度分布图则像两个相接的鸡蛋，这是因为 Y 值小于 1，因而 Y^2 比 1 更小；(b) 原子轨道角度分布图有正、负之分，而电子云角度分布图均为正值，因为 Y^2 是正值。

(4) 何谓单电子近似？

答：在 N 电子体系，电子 i 在核和 $N-1$ 个电子共同构成的势

场中运动，其他电子对 i 电子的作用，统计平均地看成是由 $N-1$ 个电子所产生电子云的作用。$N-1$ 个电子的几率密度分布是不变的，于是 i 电子受其他电子的排斥作用仅决定于本身的坐标 $\vec{r}_i$，与其他电子坐标无关，即排斥势能为 $V'(\vec{r}_i)$，这样 i 电子薛定谔方程犹如单电子体系一样

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2-\frac{ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}+V'(\vec{r}_i)\right]\psi_i=E_i\psi_i$$

式中，ψ_i 是多电子原子中的单电子态函数，称为原子轨道，相应 E_i 称为轨道能。这种在不忽略电子相互作用的情况下，也可以用单个电子坐标的函数来描述多电子原子中单个电子的运动状态的近似方法，称为单电子近似。要解上式需知道 $V'(\vec{r})$ 的具体形式，为此人们在轨道近似的基础上进一步用一些近似方法，常用中心力场模型和自洽场模型等方法。

(5) 请写出乌伦贝克与古兹米特的电子自旋假设。

答：(a) 每个电子都有自旋运动，自旋角动量的绝对值 $|M_s|$ 由自旋量子数 s 决定，s 只能取 $\frac{1}{2}$

$$|M_s|=\sqrt{s(s+1)}\hbar$$

(b) 自旋角动量在磁场方向的分量 M_{sz} 只能取两个数值

$$M_{sz}=m_s\hbar \quad m_s=\pm\frac{1}{2}$$

m_s 称为自旋磁量子数，只能取两个数值，即 $\pm\frac{1}{2}$。

(c) 电子自旋磁矩在磁场方向的分量 μ_{sz} 与自旋角动量在磁场方向分量 M_{sz} 的关系为

$$\mu_{sz}=-\frac{e}{m}M_{sz}=-\frac{e}{m}\left(\pm\frac{\hbar}{2}\right)$$

$$=\mp\frac{e\hbar}{2m}=\mp\mu_B$$

这表明自旋磁矩在磁场方向的分量，只能取两个数值，正好与实验结果相符合。

(6) 说明下列 Ca 原子各光谱项符号的含义：$^1S_0$，$^3S_1$，$^3P_2$。

答：$^1S_0$，光谱项中 S 表示总轨道角动量量子数 $L=0$；左上角为 1 表示自旋多重性等于 1，是单重态，表明总自旋量子数 $S=0$；右下角为零表示总角动量量子数 $J=0$。

$^3S_1$，光谱项中 S 表示总轨道角动量量子数 $L=0$；左上角为 3，表示自旋多重性等于 3，为三重态，表明总自旋量子数 $S=1$；右下角为 1，表明总角动量量子数 $J=1$。

$^3P_2$，光谱项中 P 表示总轨道角动量量子数 $L=1$；左上角为 3，表示自旋多重性等于 3，为三重态，表明总自旋量子数 $S=1$；右下角为 2，表明总角动量量子数 $J=2$。

(7) 请写出 C 原子激发态（$1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$）存在的光谱项。

答：

$$^1S，^1P，^1D$$

$$^3S，^3P，^3D$$

(8) 假设氢原子电子处于激发态 2s 轨道时能量为 E_1，氦原子处在第一激发态 $1s^1 2s^1$ 时 2s 电子能量为 E_2，氦离子 He^+ 激发态一个电子处于 2s 轨道时能量为 E_3，请写出 E_1、E_2、E_3 的从大到小顺序。

答：氢原子处于 2s 态的能量 $E_1=-13.6\,\frac{1^2}{2^2}=-3.4\text{eV}$；氦原子处于 $2s^1$ 时电子能量 $E_2=-13.6\,\frac{Z^{*2}}{n^2}$，$Z^*=2-0.85=1.15$，所以 $E_2=-13.6\,\frac{(1.15)^2}{2^2}=-4.50\text{eV}$；氦离子 He^+ 处于 2s 态时能量为 $E_3=-13.6\,\frac{2^2}{2^2}=-13.6\text{eV}$。根据以上结果，能量从大到小的次序为 $E_1>E_2>E_3$。

(9) 列式表明电负性鲍林（Pauling）标度与慕利肯（Mulliken）标度是怎样定的。

答：Pauling 标度：$x_H=2.1$，$x_A-x_B=0.102\Delta^{\frac{1}{2}}$，式中 Δ 为额外键能（$kJ\cdot mol^{-1}$）

$$\Delta = D_{AB} - (D_{A_2} D_{B_2})^{\frac{1}{2}}$$

式中，D 为各个键的离解能。

Mulliken 标度：$\chi_m = 0.18(I_1 + Y)$

式中，χ_m 表示 Mulliken 电负性；0.18 为系数；I_1 为第一电离能；Y 电子亲和能。

(10) 请用光谱项语言叙述洪特规则。

答：(a) S 最大者能级最低。若 S 相同，则 L 最大者能级最低。这一规律称为洪特第一规则。

(b) 若 S 和 L 都相同，则对于半充满前的状态（如 p^1, p^2 或 d^1, d^2, d^3, d^4）导出的光谱支项而言，J 越小能级越低；而对于半充满后的状态（如 p^3, p^4, p^5 或 d^5, d^6, d^7, d^8, d^9）导出的光谱项而言，J 越大能级越低。这一规则称为洪特第二规则。

4. 计算题

(1) 请给出 O 原子在下列情况下光谱项，并排出能量高低：

(a) 考虑电子相互作用；

(b) 考虑自旋-轨道相互作用；

(c) 在外磁场存在的情况下；

(d) 指出能级最低的光谱支项。

解：O 原子的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^4$；把它写成全充满层，外加两个空穴，即 $(1s^2 2s^2 2p^6) 2p^{-2}$，这样计算 p^2 电子的光谱项或光谱支项就可以。已知 p^2 组态的光谱项为 $^3P, {}^1D, {}^1S$，可以回答下列问题：

(a) 考虑电子相互作用的光谱项为 $^3P, {}^1D, {}^1S$；

(b) 考虑自旋-轨道相互作用的光谱支项为 $^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0, {}^1D_2, {}^1S_0$；

(c) 在外磁场存在的情况下，发生分裂，对于 $^3P_2$ 分裂为 5 条谱线，对于 $^3P_1$ 分裂为 3 条，对于 $^3P_0$ 为一条线，对于 $^1D_2$ 分裂为 5 条谱线，对于 $^1S_0$ 为一条谱线；

(d) 能级最低的光谱支项为 $^3P_0$。

（2）证明氢原子的 Φ 方程的复数解：$\Phi=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(\pm im\phi)$ 是算符 $\hat{M}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$ 的本征函数，而实函数 $\Phi_1=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos m\phi$，$\Phi_2=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin m\phi$ 不是 $\hat{M}_z$ 的本征函数。

解：

$$
\begin{aligned}
\hat{M}_z\Phi &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(\pm im\phi) \\
&= -i\hbar\left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(\pm im\phi)\right](\pm im) \\
&= \pm m\hbar\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(\pm im\phi)
\end{aligned}
$$

方程满足 $\hat{M}_z\Phi=\pm m\hbar\Phi$，式中 $m\hbar$ 为常数，所以是本征方程，$\hat{M}_z$ 的本征函数为 $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(\pm im\phi)$，本征值为 $\pm m\hbar$。

再取 $\hat{M}_z\Phi=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos m\phi=im\hbar\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin m\phi$。式中 $im\hbar$ 项中由于 i 是虚数，所以不是常数，又不满足 $\hat{M}_z\Phi_1=a\Phi_1$，因此 $\Phi_1=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\cos m\phi$ 不是 $\hat{M}_z$ 的本征函数，同样可证 $\Phi_2=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin m\phi$ 也不是 $\hat{M}_z$ 的本征函数。

（3）写出 He 原子基态的 Slater 行列式波函数。

解：

$$
\psi(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_{1s}(1)\alpha(1) & \psi_{1s}(2)\alpha(2)\\ \psi_{1s}(1)\beta(1) & \psi_{1s}(2)\beta(2)\end{vmatrix}
$$

（4）写出 He 原子的薛定谔方程，用中心力场模型处理 He 原子问题，要作哪些假设？

解：令 He 原子的哈密顿算符为 $\hat{H}$，态函数为 ψ，有

$$
\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{1,2}}
$$

薛定谔方程为 $\hat{H}\psi=E\psi$ 作出的假设为：(a) 玻恩-奥根海默近似；(b) 单电子近似，即将一个电子看成在另一个电子与核组成的平均势场中运动，另一个电子的电子云对原子核是球对称分布，电子云只与 r 有关而与角度无关。电子之间的排斥作用，考虑为部分抵消了原子核对电子的吸引。

(5) 请给出 Li 原子的 $1s^2 2s^1$ 组态与 $1s^2 2p^1$ 组态的光谱支项，并说明两组态能量是否相等，而 Li^{2+} 的 $2s^1$ 与 $2p^1$ 能量是否相等，并解释其原因。

解：Li 的 $1s^2 2s^1$ 组态，有 $L=l=0$，$S=s=\frac{1}{2}$，$J=0+\frac{1}{2}=\frac{1}{2}$，所以光谱支项为 $^2S_{\frac{1}{2}}$；

$2s^2 2p^1$ 组态，有 $L=l=1$，$S=s=\frac{1}{2}$，$J=L+S=1+\frac{1}{2}$，$J=L-S=\frac{1}{2}$，光谱支项为 $^2P_{\frac{3}{2}}$，$^2P_{\frac{1}{2}}$；

Li^{2+} $2s^1$ 光谱支项 $^2S_{\frac{1}{2}}$，$2p^1$ 的光谱支项 $^2P_{\frac{3}{2}}$，$^2P_{\frac{1}{2}}$；

Li 是多电子原子，原子轨道能级与 n、l 有关，所以组态 $1s^2 2s^1$ 与 $1s^2 2p^1$ 能量不等，Li^{2+} 是类氢原子，能级只与 n 有关，所以 $2s^1$ 与 $2p^1$ 两组态能级相等。

(6) 已知 Li^{2+} 的 1s 态函数 $\psi_{1s}=\left(\frac{27}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left(-\frac{3r}{a_0}\right)$，(a) 计算 1s 电子径向分布函数最大值离核的距离；(b) 计算 1s 电子几率密度最大处离核的距离。

解：(a) 对于 ψ_{1s}的径向分布函数定义为

$$D=4\pi r^2\psi_{1s}^2=\frac{108}{a_0^3}r^2\exp\left(-\frac{6r}{a_0}\right)$$

$$\frac{dD}{dr}=\frac{108}{a_0^3}\left[2r\exp\left(-\frac{6r}{a_0}\right)-\frac{6}{a_0}r^2\exp\left(-\frac{6r}{a_0}\right)\right]=0$$

$$\frac{108}{a_0^3}\left[2r\exp\left(-\frac{6r}{a_0}\right)\right]\left(1-\frac{3r}{a_0}\right)=0$$

$$1-\frac{3r}{a_0}=0, r=\frac{a_0}{3}$$

(b) 几率密度定义为

$$\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}r}=|\psi_{1s}|^2=\frac{27}{\pi a_0^3}\exp\left(-\frac{6r}{a_0}\right)$$

对于 1s 电子，当 $r\to 0$ 几率密度最大，所以有

$$\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}r}\right)_{极大值}=\frac{27}{\pi a_0^3}$$

(7) 试计算 H 原子的 $\psi_{2p_z}=\frac{1}{4(2\pi a_0^3)^{\frac{1}{2}}}\left(\frac{r}{a_0}\right)\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)\cdot\cos\theta$

(a) 原子轨道能 E；

(b) 轨道角动量绝对值 $|M|$

(c) 轨道角动量在 z 轴的分量 $|M_z|$

解：由 ψ_{2p_z} 可知此态函数的量子数为 $n=2$，$l=1$，$m=0$

由氢原子知 $Z=1$，故计算如下：

对于 (a) 问题：

$$E_n=-13.6\frac{Z^2}{n^2}(\mathrm{eV})=-13.6\times\frac{1}{4}(\mathrm{eV})=-3.4(\mathrm{eV})$$

对于 (b) 问题：

$$|M|=\sqrt{l(l+1)}\hbar=\sqrt{2}\hbar$$

对于 (c) 问题：

$$|M_z|=m\hbar=0$$

(8) 如果忽略 He 原子中电子的相互作用，试求 He 原子基态的能量。从实验测得 He 原子基态能量为 $-79.0\mathrm{eV}$，问氦原子中电子间的排斥能有多大？

解：忽略电子间的排斥作用，He 原子的薛定谔可以分离为两个单电子薛定谔方程

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}\right)\psi_i=E_i\psi_i\quad i=1,2,\cdots$$

解得能量

$$E_1=-13.6\frac{Z_1^2}{n^2}(\mathrm{eV})=-13.6\times\frac{4}{1}(\mathrm{eV})=-54.4(\mathrm{eV})$$

$$E_1 = E_2$$

He 原子体系总能量

$$E = E_1 + E_2 = -108.8\text{eV}$$

从实验得到 He 原子的基态能量为 −79.0eV，所以电子间排斥能为

$$-79 - (-108.8) = 29.8(\text{eV})$$

（9）计算 Li 原子的第一电离能。

解：Li 的电子组态为 $1s^2 2s^1$，$2s^1$ 电子的轨道能量计算如下：

$$\sigma_{1s,2s} = 0.85,\ \sigma_{2s} = 0.85 \times 2 = 1.7,\ Z^* = 3 - 1.7 = 1.3$$

$$E_{2s} = -13.6 \times \frac{(1.3)^2}{2^2} = -5.75(\text{eV})$$

由题意知 $n=2$，离子态为 $n \to \infty$，所以电离能为

$$E_\infty = -13.6 Z^{*2}\left(\frac{1}{\infty} - \frac{1}{2^2}\right) = 5.75(\text{eV})$$

$$I_1 = E_\infty = 5.75(\text{eV})$$

（10）已知 He 原子的第一电离能 $I_1 = 24.58\text{eV}$，求 He 原子基态能量。

解：

$$I_1 = E(\text{He}^+) - E(\text{He})$$

$$E(\text{He}) = E(\text{He}^+) - I_1$$

$$E(\text{He}^+) = -13.6 \times \frac{2^2}{1^2} = -54.4(\text{eV})$$

$$E(\text{He}) = -54.4 - 24.58 = -78.98(\text{eV})$$

（11）计算基态氢原子中出现在以 $2a_0$ 为半径的圆球内的几率。

$$\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

$$\left[\int x^2 \exp(ax)\,\mathrm{d}x = \left(\frac{x^2}{a} - \frac{2x}{a^2} + \frac{2}{a^3}\right)\exp(ax)\right]$$

解：

$$\omega = \int_0^{2a_0} \psi_{1s}\psi_{1s}^*\,\mathrm{d}\tau$$

$$\omega = \int_0^{2a_0} r^2\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)\mathrm{d}r\int_0^{\pi}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi$$

根据积分公式，有

$$\begin{aligned}\omega &= \frac{4}{a_0^3}\left(-\frac{a_0 r^2}{2}-\frac{a_0^2 r}{2}-\frac{a_0^3}{4}\right)\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)\Bigg|_0^{2a_0}\\ &=\left(-\frac{2r^2}{a_0^2}-\frac{2r}{a_0}-1\right)\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)\Bigg|_0^{2a_0}\\ &=(-8-4-1)\exp(-4)+1\\ &=-13\exp(-4)+1\\ &=-0.2381+1=0.7619\end{aligned}$$

（12）计算 Be 原子的 2s 轨道能及第四电离能。

解：铍（Be）原子电子组态为 $1s^2 2s^2$

$$\sigma_{2s}=2\times 0.85+0.35=2.05$$

$$Z^*=Z-\sigma_{2s}=4-2.05=1.95$$

$$E_{2s}=-13.6\,\frac{Z^{*2}}{n^2}=-13.6\,\frac{(1.95)^2}{2^2}=-12.9(\text{eV})$$

$$I_4=-13.6Z^2\left(\frac{1}{\infty}-\frac{1}{1^2}\right)=13.6\times\frac{4^2}{1^2}=217.6(\text{eV})$$



第 三 章

分子的对称性

分子由一定数目的同种或不同种原子，以较强的作用（化学键）结合而成，具有一定的构型，并用分子的结构参数，如键长、键角等来规定其构型。分子构型在某种操作或变换下有保持不变的性质，称为对称性。本章主要介绍有限图形的对称性。分子的对称性常用群论来研究。由于在全部对称操作下，分子有一点不动，又称为分子点群。分子的某些物理性质，如偶极矩、旋光性与分子的对称性有关。本章简要讨论对称元素与分子的偶极矩与旋光性的关系。

一、本章要点

① 对称元素与对称操作。

② 分子点群。

③ 分子的对称性与分子的偶极矩、旋光性的关系。

二、重要概念

对称元素：对称轴（真轴），对称面，对称中心，旋映轴（非真轴）。

对称操作：旋转操作，反映操作，反演操作，旋转反映操作。

分子点群，偶极矩，旋光性。

三、基本内容

1. 对称元素与对称操作

（1）对称元素与对称操作的定义及两者之间的关系　分子对称

性就是在保持原子间距离不变的情况下进行某种操作，使分子构型中各个点（原子核）的空间位置经过变动之后，得到的构型与原先的构型在物理上不可区分（等价构型或复原）。这种操作叫做对称操作或对称变换。

各种对称操作都是针对一定的几何元素进行的，如旋转操作绕某轴（线）进行，反映操作对于某个对称面（平面）进行等，对称操作所依赖的几何元素（点、线、面及其组合）被称为对称元素。表 3-1 说明了对称元素与对称操作之间的关系。

表 3-1　对称元素与对称操作之间的关系

符号	对称元素	对称操作	符号	对称元素	对称操作
C_n	对称轴(真轴)	旋转操作	i	对称中心	反演操作
σ	对称面	反映操作	S_n	旋映轴(非真轴)	旋转反映操作

对称元素与对称操作是紧密的相互联系而又有区别的两个概念。对称操作只有与一定的对称元素相关联才能进行，它是一个变换过程。对称元素只有通过相应的对称操作才能表现出来，它是几何元素。即对称元素的存在决定于一个（或几个）对称操作的存在。

（2）对称元素与对称操作介绍

① 恒等元素与恒等操作。分子保持不变，等效于没有进行操作。恒等元素与恒等操作都用符号 E 表示。

② 对称轴和旋转操作。一个分子绕某轴旋转角度 α，能使其构型成为等价构型或复原，则称此分子有 n 次对称轴，并用符号 C_n 表示，n 表示对称轴的次数。

$$n=\frac{360^\circ}{\alpha} \tag{3-1}$$

显然 n 必然是整数（$n=1,2,3,\cdots$）。使分子成等价构型所需最小旋转角度称为基转角。分子绕某轴旋转称为旋转操作，旋转操作同样用 C_n 标记。

如果绕 C_n 轴连续进行 m 次操作，若基转角都是 α，则这些旋

转操作记为 $C_n^1, C_n^2, \cdots, C_n^m$，写成

$$\underbrace{C_n^1 C_n^1 \cdots C_n^1}_{m\text{个}} = C_n^m \tag{3-2}$$

若一个分子中存在几个旋转轴，则轴次高的为主轴（放在竖直位置），其余为副轴。

③ 对称面和反映操作。对称面相当一个镜面，把分子构型等分为两部分，互为物与像之间的关系。同对称面相对应的操作是反映操作。对称元素与对称操作都用符号 σ 标记。

连续进行两次反映操作等同于恒等操作，即

$$\sigma\sigma = E \tag{3-3}$$

$$\sigma_n = \begin{cases} E & (n\text{为偶数}) \\ \sigma & (n\text{为奇数}) \end{cases} \tag{3-4}$$

包含主轴的对称面称为垂直平面，用 σ_v 表示。垂直主轴的对称平面为水平平面，用 σ_h 表示。包含主轴且平分垂直主轴的两个二次轴之间夹角的平面记为 σ_d。

④ 对称中心和反演操作。分子构型中具有一个几何点（总是分子的质心），从分子中任一原子至该点连接的线段延长到相等距离处必有一相同原子，并且对于分子所有原子都成立，则称此点为分子的对称中心。同对称中心相对应的操作称为反演操作。对称中心和反演操作都用符号 i 表示。连续两次反演操作，有

$$ii = E \tag{3-5}$$

$$i^n = \begin{cases} E & (n\text{为偶数}) \\ i & (n\text{为奇数}) \end{cases} \tag{3-6}$$

⑤ 旋映轴和旋转反映操作。如果分子绕某轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$，再用垂直此轴的平面进行反映操作，得到分子的等价构型或复原，将该轴与平面组合所得的对称元素称为旋映轴．也叫非真轴，用符号 S_n 标记。

当 n 为奇数时，旋转反映操作是一个复合操作，可写成 C_n 与 σ_h 的乘积形式，并且与操作次序无关，即为 C_{nh} 点群，阶数为 $2n$，

它不是独立的对称元素，所以 S_n 点群的 n 定义为偶数。

$$S_n = C_n\sigma_h = \sigma_h C_n = C_{nh} \qquad (3\text{-}7)$$

由式（3-7）看出，当 $n=1$ 时，有

$$S_1 = \sigma_h$$

所以 S_1 等同对称面 σ；当 $n=3$ 时，则写成

$$S_3 = \sigma_h C_3 = C_3\sigma_h = C_{3h}$$

重叠式乙烷具有 S_3 轴。图 3-1 是乙烷纽曼（Newman）投影式图形。观察者站在 C—C 键前方，以圆心射出的三条直线代表前面三个 C—H 键，从圆周射出的三条直线代表后面的三个 C—H 键。由于是重叠式，前后三个 C—H 键本应重合，为了便于观察，人为地使其在图上有少许交错。首先对于构型（a）沿 C—C 键轴逆时针旋转 $\frac{2\pi}{3}=120°$，接着以垂直 C—C 键的对称面反映得到（b），（b）与（a）是等价构型。

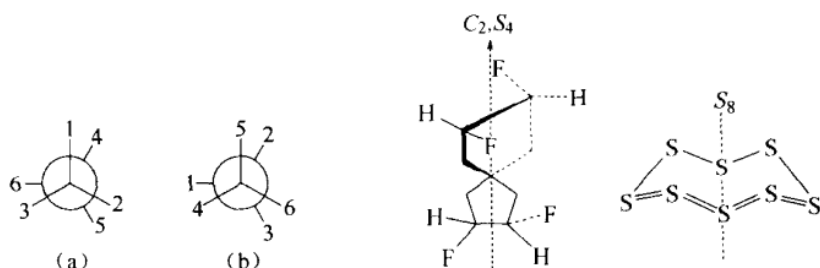


图 3-1　重叠式乙烷构象与 S_3 轴　　图 3-2　螺旋分子与硫分子的旋映轴

当 n 为偶数时，可以分为 2 的奇数倍与偶数倍，即 $2(2p+1)$ 和 $4p$ 两种情况来讨论。

$n=4p$（$p=0,1,2,\cdots$）即 n 为 4 的整数倍，S_n 是独立的对称元素，即分子中既不存在 C_n，也不存在垂直 C_n 的 σ_h，而 S_n 轴却存在，阶数为 n。但是 S_n 轴与 $C_{\frac{n}{2}}$ 共存（例如 S_6 与 C_3 共存），螺旋分子的 S_4 轴隐含着 C_2 轴，常见的有 S_4、S_8 点群，见图 3-2。

对于 S_n 是独立对称元素的情况，为了讨论方便，也可以把 S_n 操作想像为旋轴操作 C_n 与反映操作 σ_h 的乘积，也可以用 $S_n=\sigma_h C_n = C_n\sigma_h$ 表示。例如甲烷分子具有 S_4 轴，它是四面体构型（图

3-3），可以想像 $S_4=C_4\sigma_h$，来判断 S_4 的存在，即在图 3-3(a) 中进行顺时针旋轴 C_4 操作，再以垂直 C_4 轴的 σ_h 反映，得到等价构型图 3-3(b)。

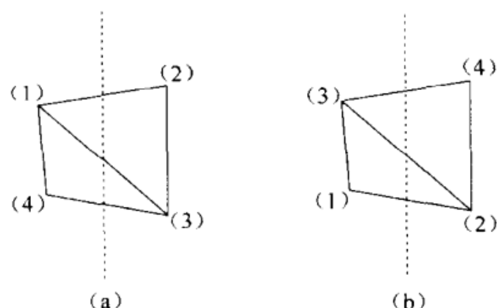


图 3-3 甲烷分子的 S_4 轴

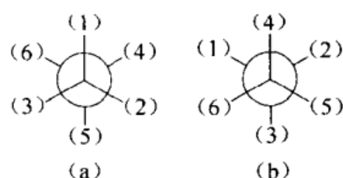


图 3-4 乙烷的交错式构象的 S_6 轴

$n=2(2p+1)(p=0,1,2,\cdots)$，为 2 的奇数倍，$S_n$ 与 $C_{\frac{n}{2}}$、i 共存，S_n 不是独立的对称元素。常见的有 S_2、S_6 点群。例如 $p=0$，就是 S_2、S_2 与 C_1、i 共存。但 S_2 也可表示为

$$S_2=\sigma_h C_2=i$$

所以 S_2 等同于对称中心 i。$p=1$ 时是 S_6 轴，它与 C_3、i 共存。交错式乙烷具有 S_6 轴（图 3-4）。

2. 分子点群

一个分子的全部对称操作的集合，满足数学群的定义。对称操作作为群元素，因为在全部对称操作下，分子有一点不动，这一点实际就是分子质心，这种群叫做分子点群。每个分子都属于某一分子点群。尽管分子的种类数以万计，构型千差万别，但它们所属点群却是有限几种类型。

(1) 群的数学定义　一个集合含有 $A,B,C,D,\cdots$ 元素，在这些元素之间定义一种运算（通常称为“乘法”）。如果满足下面 4 个条件，则称此集合为群。

① 封闭性。集合中任意两元素 A 与 B 的乘积 $AB=C$，$A^2=D$，C 和 D 也是集合中的元素。

② 结合律。集合中任意三元素 A，B，C 相乘，满足乘法结合律，即

$$(AB)C=A(BC) \tag{3-8}$$

但乘法的交换律不一定成立，即 AB 不一定等于 BA。若交换律成立 $AB=BA$，则称是可交换的，这种群叫做交换群或阿贝耳(Abel)群。

③ 单位元素。在集合中必须含有满足如下关系的单位元素 E

$$EA=AE=A \tag{3-9}$$

A 是集合中的任一元素，同单位元素相乘是可交换的。

④ 逆元素。集合中每一个元素 R 都可在集合中找到另一元素 Q，使

$$RQ=QR=E \tag{3-10}$$

则 Q 是 R 的逆元素，并记 $Q=R^{-1}$，于是可以表示为

$$RR^{-1}=R^{-1}R=E \tag{3-11}$$

以上四条是定义一个数学群至少必须具有的性质。群元素的数目称为群的阶，常用符号 h 表示。如果 h 是有限的，称为有限阶群。如果 h 是无限的，称为无限阶群。

(2) 分子点群的分类

① C_n 群。分子惟一的对称元素是 C_n 轴，共有 n 个操作，即 n 阶群。

② S_n 群。分子惟一的对称元素是 S_n 轴，仅当 n 是 4 的整数倍时才是独立的群，阶数为 n。当 n 为奇数时为 C_{nh}，阶次为 $2n$。$S_1=\sigma$，$S_2=i$。

③ D_n 群。分子中有一个 C_n 轴和 n 个与主轴 C_n 垂直的 C'_2 轴（与主轴垂直的 C_2 轴记作 C'_2），对称元素有 C_n, nC'_2，群的阶数为 $2n$。

④ C_{nh} 群。分子中有一个 C_n 轴，且有垂直 C_n 轴的 σ_h 面，阶数为 $2n$。

⑤ C_{nv} 群。分子中有一个 C_n 轴，且有 n 个通过 C_n 轴的对称面 σ_v，阶数为 $2n$。

⑥ D_{nh}群。点群 D_n 加上一个垂直 C_n 轴的 σ_h 面，阶数为 $4n$。

⑦ D_{nd}群。点群 D_n 加上 n 个通过 C_n 轴，又平分相邻两个 C_2' 轴夹角垂直对称面 σ_d，阶数为 $4n$。

⑧ T_d 群。正四面体构型全部对称元素相应的对称操作形成的群。有 4 个 C_3 轴，3 个 S_4 轴，6 个 σ_d，阶数为 24。

⑨ O_h 群。正八面体和正方体所属的对称类型为 O_h 群，所具有的对称元素是 $3C_4$，$4C_3$，$6C_2$，$6\sigma_d$，$3\sigma_h$ 和 i，阶数为 48。

3. 分子的对称性与分子的旋光性、偶极矩

（1）偶极矩　偶极矩是描述分子中正负电荷分布情况的物理量，它是一个矢量，只有极性分子才有偶极矩。在对称操作下，偶极矩大小与方向不发生变化。

这是一个重要的结论，据此可作如下推论：

① 如果分子有一个 n 重对称轴（一重轴除外），若分子有偶极矩，它应位于该轴上，这样在做对称操作时偶极矩才不会变化；

② 具有两个或多个互不重合对称轴的分子偶极矩应为零，因为分子偶极矩不能同时位于两个或两个以上的轴上；

③ 如果分子仅有一个对称面（如分子平面），则其偶极矩必位于此平面上，如果分子有几个对称面，则其偶极矩一定位于对称面的交线上，否则在做反映操作时偶极矩将发生变化；

④ 具有对称中心的分子其偶极矩为零，因在做反演操作时把所有的向量方向倒置，偶极矩将发生变化。

概括以上分析可根据分子对称元素是否交于一点来预测分子有无偶极矩，交于一点者无偶极矩。这就是分子偶极矩对称性判据。

根据这一判据得出点群 C_i，C_{nh}，D_{nd}，T_d，O_h 和 $D_{\infty h}$的分子无偶极矩，只有 C_s，C_n，C_{nv}点群分子有偶极矩。

（2）旋光性　在同一平面内振动的光称为偏振光或偏光。某些分子具有能使偏光振动平面旋转一定角度的性质，称为分子旋光性。分子的旋光性与分子的对称性有关，如果分子不能与其镜像完全重合，这样的分子具有旋光性。凡是具有 S_n 轴的分子能与其镜像重合，无旋光性。由于 $S_1=\sigma$，$S_2=i$，因此，对于无 S_2 以上旋

映轴的分子，如果有对称面或对称中心存在，则不具有旋光性。

四、习题解答

3-1 列出与对称元素 S_5 轴相对应的一系列对称操作，并写明哪些可用另外的符号标记。

解：$S_5^1=\sigma_h C_5^1$，$S_5^2=C_5^2$，$S_5^3=\sigma_h C_5^3$，$S_5^4=C_5^4$，$S_5^5=\sigma_h$，$S_5^6=C_5^1$，$S_5^7=\sigma_h C_5^2$，$S_5^8=C_5^3$，$S_5^9=\sigma_h C_5^4$，$S_5^{10}=E$

3-2 列出下列分子的群元素

(a) H_2Te；(b) IF_5（4 个 F 位于同一平面，其余 1 个在顶端）；(c) ClF_3；(d) XeF_4；(e) $(BHNH)_3$；(f) SO_2。

解：(a) H_2Te 为角形分子，属 C_{2v}点群，群元素为 E,C_2,σ_v,σ_v'。

(b) IF_5 为四方角锥形，属 C_{4v}点群，群元素为 $E,2C_4,C_2,2\sigma_v,2\sigma_d$。

(c) ClF_3 为 T 形分子，属 C_{2v}点群，群元素为 E,C_2,σ_v,σ_v'。

(d) XeF_4 为平面四方形，属 D_{4h}点群，群元素为 $E,2C_4,C_2,2C_2',2C_2'',i,2S_4,\sigma_h,2\sigma_v,2\sigma_d$。

(e) $(BHNH)_3$ 为平面三角形，属 D_{3h}点群，群元素为 $E,2C_3,3C_2,\sigma_h,2S_3,3\sigma_v$。

(f) SO_2 为角形分子，属 C_{2v}点群，群元素为 E,C_2,σ_v,σ_v'。

3-3 给出下列分子有哪些对称元素及所属点群。

(a) 吡啶；(b) 乙炔；(c) $H_2C=C=CH_2$；(d) 交错构型乙烷；(e) PCl_5（三角双锥构型）；(f) 间二氯苯。

解：(a) 吡啶，属 C_{2v}点群，对称元素有：对称轴 C_2，对称面 σ_v，σ_v'。

(b) 乙炔，属 $D_{\infty h}$点群，对称元素有：对称轴 C_∞，还有 i，σ_h，无穷个 C_2 和 σ_v。

(c) $H_2C=C=CH_2$，属 D_{2d}点群，对称元素有：E，对称轴 C_2 和 $2C_2'$，旋映轴 $2S_4$，对称面 $2\sigma_d$。

(d) 交错构型乙烷，属 D_{3d}点群，对称元素有：E，对称轴 $2C_3$ 和 $3C_2$，对称中心 i，旋映轴 $2S_6$，对称面 $3\sigma_d$。

(e) PCl_5（三角双锥构型），属 D_{3h}点群，对称元素有：E，对称轴 $2C_3$ 和 $3C_2$，旋映轴 $2S_3$，对称面 σ_h 和 $3\sigma_v$。

(f) 间二氯苯，属 C_{2v}点群，对称元素有：E，对称轴 C_2，对称面 σ_v，σ_v'。

3-4 列出 D_3 群的元素并推测旋光性和偶极矩。

解：D_3 群的元素有 E，$2C_3$ 和 $3C_2$；有旋光性，偶极矩 $\mu=0$。

3-5 写出三氯甲烷分子的群元素及其乘法表。

解：三氯甲烷 $CHCl_3$，属 C_{3v}点群，群元素有 $E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$，$C_{3v}$群元素乘法表见表 3-2。

表 3-2 C_{3v}群元素乘法表

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_v''	σ_v	σ_v'
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_v'	σ_v''	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	σ_v''	E	C_3	C_3^2
σ_v'	σ_v'	σ_v''	σ_v	C_3^2	E	C_3
σ_v''	σ_v''	σ_v	σ_v'	C_3	C_3^2	E

3-6 下列分子各属何种点群。

(a) BF_3；(b) C_2H_2；(c) 苯；(d) 菲；(e) 萘。

解：(a) BF_3 平面三角形，属 D_{3h}点群。

(b) C_2H_2 直线形，属 $D_{\infty h}$点群。

(c) 苯平面分子，属 D_{6h}点群。

(d) 菲平面分子，属 C_{2v}点群。

(e) 萘平面分子，属 D_{2h}点群。

3-7 指出下列分子的群元素及所属点群。

(a) $[PtCl_4]^{2+}$；(b) $H_2C{=}C{=}CH_2$；(c) NO_3^-；(d) Hg_2Cl_2；(e) 二茂铁；(f) $[AuCl_4]^-$(平面正方形)。

解：(a) $[PtCl_4]^{2+}$，属 D_{4h}点群，群元素为 $E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$。

(b) $H_2C{=}C{=}CH_2$，属 D_{2d} 点群，群元素为 $E, C_2, 2C_2'$，

$2\sigma_d, 2S_4$。

(c) NO_3^-，属 D_{3h} 点群，群元素为 $E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v$。

(d) Hg_2Cl_2，属 $D_{\infty h}$ 点群，群元素为 $E, C_\infty, \infty C_2, \infty\sigma_v, i, \sigma_h$。

(e) 二茂铁，属 D_{5d} 点群，群元素为 $E, 4C_5, 2C_5^2, 5C_2, i, 5\sigma_d$，$2S_{10}^3, 2S_{10}$。

(f) $[AuCl_4]$（平面正方形），属 D_{4h} 点群，群元素为 $E, 2C_4$，$C_2, 2C_2', 2C_2'', i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$。

3-8 列出下列分子所属点群并给出哪些分子有永久偶极矩。

(a) NO_2（弯曲）；(b) CH_3Cl；(c) 顺式 CHCl═CHCl；(d) 氯苯。

解：(a) NO_2（弯曲），属 C_{2v} 点群。

(b) CH_3Cl，属 C_{3v} 点群。

(c) 顺式 CHCl═CHCl，属 C_{2v} 点群。

(d) 氯苯，属 C_{2v} 点群。

属于 C_{nv} 点群的分子 $\mu \neq 0$，所以以上分子均有永久偶极矩。

3-9 列出下列分子所属点群并给出哪些分子可能有旋光性。

(a) 环己烷（椅式）；(b) B_2H_6；(c) CO_2；(d) $Co(en)_3^{3+}$（en 表示乙二胺，可不考虑其结构）；(e) S_8（冠式）。

解：(a) 环己烷（椅式），属 D_{3d} 点群，无旋光性。

(b) B_2H_6，属 D_{2h} 点群，无旋光性。

(c) CO_2，属 $D_{\infty h}$ 点群，无旋光性。

(d) $Co(en)_3^{3+}$，属 D_3 点群，有旋光性。

(e) S_8（冠式），属 D_{4d} 点群，无旋光性。

3-10 D_{2h} 群有一个 C_2' 轴垂直主轴 C_2，还有一个水平镜面，证明此群还有一个对称中心 i。

证明：根据群的数学定义，群具有封闭性，即集合中任意两元素的乘积仍是该集合中的元素。

$$C_2\sigma_h = i$$

所以，i 是 D_{2h} 群的群元素。

3-11 假如某分子的对称元素有 C_2 轴和一个 σ_v，证明必有 σ_v'。

证明：根据群的数学定义，群具有封闭性，即集合中任意两元素的乘积仍是该集合中的元素。

$$C_2\sigma_v=\sigma_v'$$

所以，σ_v'是该分子的对称元素。

3-12 下列群何者为阿贝尔群。

C_{2h}，C_{2v}，C_3，C_{3v}。

解：C_{2v}，C_{2h}为阿贝尔群。

3-13 说明 H_2O_2 属何种点群，有无旋光性，推测其异构体。

解：H_2O_2 属 C_2 点群，有旋光性，能够产生左旋和右旋异构体。

3-14 已知下列分子的偶极矩为零，推测分子构型。

(a) SO_3；(b) C_3O_2；(c) C_2I_2；(d) PF_5。

解：(a) SO_3，为平面三角形；(b) C_3O_2，为直线分子；(c) C_2I_2，为直线分子；(d) PF_5，为三角双锥。

3-15 已知1,2-二氯乙烯有顺反异构体，说明所属点群，推测其偶极矩。

解：顺式异构体为 C_{2v}点群，偶极矩 $\mu\neq0$；反式异构体为 C_{2h}点群，偶极矩 $\mu=0$。

五、补充习题解答

1. 填空题

(1) 吡啶（C_5H_5N）分子属________点群。

(2) 乙烯分子属______点群。

(3) 分子中既不存在 C_n 轴，也不存在 σ_n，则 S_n 是否存在_____。

(4) 对称元素 C_2 与 σ_h 组合得到________；C_n 轴与垂直它的 C_2'组合得到______。

(5) $CH_2C{=}O$分子属于______点群，其大 π 键是________。

(6) 有一个 AB_3 分子，实验测得偶极矩为零，且有一个三重轴，则此分子所属点群是______。

(7) 有两个分子，$N_3B_3H_6$ 和 $C_4H_4F_2$，已知分子都是非极性

的，且为反磁性的，$N_3B_3H_6$ 几何构型____________，点群______，$C_4H_4F_2$ 几何构型___________，点群_________________。

(8) $CH_2{=}C{=}C{=}CH_2$ 分子属______点群。

(9) $dsp^2(d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y)$ 杂化的几何构型属于______点群。

(10) 既有偶极矩又有旋光性的分子必属于______点群。

(11) NF_3 分子属于______点群，该分子是极性分子，其偶极矩向量位于______上。

(12) 在下列空格中写上“有”或“无”。

分子所属点群 / 分子物理性质	C_i	C_{nv}	D_n	T_d	D_{nd}
偶极矩					
旋光性					

答案：(1) C_{2v}；(2) D_{2h}；(3) 存在；(4) i，nC_2'；(5) C_{2v}，π_3^4；(6) D_{3h}；(7) 平面六元环，D_{3h}，平面，有 2 个双键，C_{2h}；(8) D_{2h}；(9) D_{4h}；(10) C_n；(11) C_{3v}，C_3；(12)

分子所属点群 / 分子物理性质	C_i	C_{nv}	D_n	T_d	D_{nd}
偶极矩	无	有	无	无	无
旋光性	无	无	有	无	无

2. 选择题

(1) 下面说法正确的是

A　凡是八面体配合物一定属于 O_h 点群

B　凡是四面体构型的分子一定属于 T_d 点群

C　异核双原子分子一定没有对称中心

D　在分子点群中对称性最低的是 C_1 点群，对称性最高的是 O_h 点群

(2) 下列分子中偶极矩不为零的分子是

A　$BeCl_2$　　B　BF_3　　C　NF_3　　D　CH_3^+

(3) 下列分子中偶极矩为零的是

A NF_3　　B NO_2　　C PCl_5　　D BCl_3

(4) 下列分子中偶极矩不为零的是

A SO_3　　B SF_6　　C H_2O_2　　D CH_2Cl_2

(5) 下列等式成立的是

A $S_3 = C_3 + \sigma_h$　　B $S_3 = C_6 + \sigma_h$

C $S_3 = C_3 + i$　　D $S_3 = C_6 + i$

(6) 下列分子具有偶极矩，而不属于 C_{nv} 群的是

A H_2O_2　　B NH_3　　C CH_2Cl_2　　D $CH_2{=\!=}CH_2$

(7) 环形 S_8 分子属于 D_{4d} 点群，分子中包含轴次最高的对称轴是

A C_4　　B S_4　　C C_8　　D S_8

(8) Cr 与 CO 形成羰基配合物 $Cr(CO)_6$，其分子点群为

A D_{4h}　　B T_d　　C O_h　　D D_{6h}

(9) 下列说法正确的是

A 分子中各类对称元素的完全集合构成分子的对称群

B 同一种分子必然同属于一个点群，不同种分子必然属于不同的点群

C 分子中有 S_n 轴，则此分子必然同时存在 C_n 轴和 σ_h 轴

D 镜面 σ_d 一定也是 σ_v

(10) 下面说法正确的是

A 如构成分子的各类原子均是成双出现的，则此分子必有对称中心

B 分子中既有 C_n 轴又有垂直于此轴的 σ_h 面，则此分子必有 S_n 轴

C 凡是平面分子必然属于 C_s 群

D 在任何情况下 $S_n^n = E$

(11) 如果某分子有 S_6，那么也必然包含

A C_6, σ_h　　B C_3, σ_h　　C C_3, i　　D C_6, i

(12) B_2H_6 所属点群是

A C_{2v}　　B D_{2h}　　C C_{3v}　　D D_{3h}

(13) 萘分子所属点群为

A C_s　　B C_{2v}　　C D_2　　D D_{2h}

(14) 与 NH_3 分子属于不同点群的分子是

A BF_3　　B $CHCl_3$　　C CH_3Cl　　D $(C_6H_6)Cr(CO)$

(15) 与 H_2O 分子不同点群的分子是

A 吡啶 (C_5H_5N)　　B CO_2

C HCHO　　D 吡咯 (C_4H_8O)

(16) 下列分子属于 T_d 点群的是

A SO_4^{2-}　　B PO_4^{3-}　　C ClO_4^-　　D SiH_4

(17) 丙二烯分子属于点群为

A C_{2v}　　B D_2　　C D_{2h}　　D D_{2d}

答案：(1) C；(2) C；(3) D；(4) C，D；(5) A；(6) C；(7) A；(8) C；(9) D；(10) B；(11) C；(12) B；(13) D；(14) A；(15) B；(16) A,B,C,D；(17) D

3. 问答题

(1) 写出对称元素与对称操作的关系。

答：对称操作是使构型变成等价构型或复原进行的变换过程。如旋转操作、反映操作等，对称操作都是针对一定的几何元素进行操作的。对称操作所依赖的几何元素（点、线、面及其组合）被称为对称元素。

对称元素与对称操作是紧密相互联系而又有区别的两个概念。对称操作只有与一定的对称元素相关联才能进行，它是一个变换过程。对称元素只有通过相应的对称操作才能表现出来，它是几何元素，即对称元素的存在决定一个或几个对称操作的存在。对称元素与对称操作之间的关系见下表。

符号	对称元素	对称操作	符号	对称元素	对称操作
C_n	对称轴(真轴)	旋转操作	i	对称中心	反演操作
σ	对称面	反映操作	S_n	旋映轴(非真轴)	旋转反映操作

（2）指出以下符号代表的点群类型 C_1，C_s，C_i，C_{nh}，$C_{\infty v}$。

答：C_1 表示分子绕旋转轴转 360°，实际上不具有任何对称性的点群。

C_s 表示只有对称面的点群，没有其他对称元素的平面型分子均属 C_s 群。

C_i 表示仅有对称中心的点群。

C_{nh}分子中有一个 C_n 轴，且有垂直 C_n 轴的 σ_h 面所构成的群。

$C_{\infty v}$直线分子，有一个通过全部原子核的无限高次对称轴 C_{∞}，同时有通过此轴的无限多个 σ_v 的点群。

（3）指出下列分子的点群、旋光性和偶极矩。

（a）$CH_2{=}C{=}CH_2$；（b）IF_5；（c）S_8；（d）反式-1,3-二氯环丁烷

答：（a）D_{2d}点群，无旋光性，因为有 S_4 轴：无偶极矩，因为是 D_{2d}点群。

（b）C_{4v}点群，无旋光性，因为 C_{4v}无 S_2 轴，但有对称面；有偶极矩，因为是 C_{4v}点群。

（c）D_{4d}点群，无旋光性，有 S_8 轴：无偶极矩，因为是 D_{nd}点群。

（d）C_i 点群，无旋光性，无偶极矩。

（4）写出气相分子 S_8 分子全部独立的对称元素。

答：属于 D_{4d}点群，独立的对称元素有 C_4，$4C_2$，$4\sigma_d$，S_8。

（5）分子的对称元素仅 7 种，即 σ、i 及轴次为 1、2、3、4、6 的旋转轴和反轴，这种说法对吗？

答：不对。分子的对称元素远远大于 7 种，除有 σ、i 外还有旋转轴 C_n、旋映轴 S_n，n 只要是整数，不受限制。

（6）指出下列分子所属点群：



$$SO_3，SO_3^{2-}，CH_3^-，SO_2，CO_2，N_2O$$

答：D_{3h}，C_{3v}，D_{3h}，C_{2v}，$D_{\infty h}$，$D_{\infty v}$。

（7）给出下列点群所具有的全部对称元素：

(a) C_{2h}；(b) C_{3v}；(c) S_4；(d) D_2。

答：(a) C_{2h}的对称元素为 $C_2, C_2^2=E, \sigma_h, i$。

(b) C_{3v}的对称元素为 $C_3^1, C_3^2, C_3^3=E, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$。

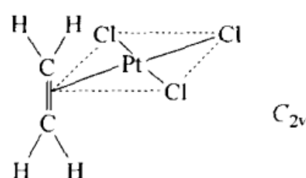
(c) S_4 的对称元素为 $S_4, S_4^2=C_2, S_4^3, S_4^4=E$。

(d) D_2 的对称元素为 $E, C_2^{(x)}, C_2^{(y)}, C_2^{(z)}$。

(8) 作图示出下列分子的空间构型，并指出所属点群。

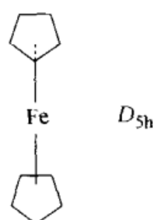
(a) $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$；(b) 重叠二茂铁；(c) $CH_2=CHCl$

答：(a)



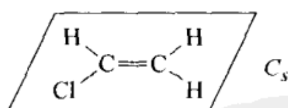
C_{2v}

(b)



D_{5h}

(c)



C_s

(9) 确定下列分子所属点群，判断有无偶极矩。

(a) HF；(b) H_2O_2；(c) CH_2Cl_2

答：(a) HF，$C_{\infty v}$，有；

(b) H_2O_2，C_2，有；

(c) CH_2Cl_2，C_{2v}，有。

(10) 根据分子对称性，推测属于哪些点群的分子可以有偶极矩和旋光性，哪些点群则没有。

答：

点 群	C_i	C_n	C_{nh}	C_{nv}	S_n	D_n	D_{nh}	D_{nd}	T_d	O_h
旋光性	无	有	无	无	无	有	无	无	无	无
偶极矩	无	有	无	有	无	无	无	无	无	无

（11）写出下列分子所属点群及有无偶极矩。

（a）NH_3；（b）H_2O；（c）CO_3^{2-}

答：（a）NH_3，C_{3v}，有偶极矩；

（b）H_2O，C_{2v}，有偶极矩；

（c）CO_3^{2-}，D_{3h}，无偶极矩。



第四章

分子轨道理论

两个或多个原子可以结合成稳定的分子，说明原子间必然存在着强烈的相互作用，通常称这种作用为化学键。化学键大致分为离子键、共价键和金属键。

关于共价键本质的认识，已提出三大理论：价键理论、分子轨道理论、配位场理论。其中分子轨道理论已被一系列实验所肯定，并且它还解释了一些其他理论不能解释的实验事实，所以它在三大化学键理论中居于首要地位。

分子轨道理论是在原子结构的基础上，以量子力学处理氢分子离子的结果为依据而提出来的。它可以看作是模仿量子力学处理类氢原子提出原子轨道的过程。分子轨道理论关于共价键的认识是着眼于分子整体，电子在组成分子的所有原子核中运动。不过各原子间电子出现的几率密度不同，其中以直接相连原子之间电子出现的几率密度较大。

本章主要介绍分子轨道理论。

一、本章要点

① 用线性变分法求解 H_2^+ 的薛定谔方程，并对所得主要结果进行分析，提出成键与反键态函数，应用电子出现的几率密度来解释共价键。

② 分子轨道理论，引入成键三条件与三种共价键类型。

成键三条件：对称性匹配条件，最大重叠条件，能量相近条件。

三种共价键类型：σ键，π键，δ键。

③ 分子轨道理论在典型双原子分子中的应用比较成功。能够

简洁写出分子组态，解释一些其他理论难以解释的实验现象。

④ 分子轨道理论在多原子分子中的应用，比较成功的是处理共轭分子体系，提出休克尔分子轨道法（HMO）。引入原子电荷密度、键级、原子的自由价等概念，对共轭分子反应活性的研究，初步给出了有价值的参数。

⑤ 分子轨道对称守恒原理。主要是前线分子轨道理论与分子轨道对称守恒原理。这些理论认为分子轨道的对称性控制反应过程，并决定反应的进行条件及产物构型。

二、重要概念

变分原理，线性变分法，重叠积分，库仑积分，交换积分；成键轨道，反键轨道，平衡离解能，分子轨道；LCAO-MO，成键三原则，σ、π、δ分子轨道，σ、π、δ键；等电子分子，离域π键键能，离域能，σ-π分离近似；电荷密度，键级，自由价，分子图；离域效应，超共轭效应，离域键键能，离域能；HOMO，LUMO。

三、基本内容

1. 氢分子离子的薛定谔方程及其结果分析

氢分子离子（H_2^+）是最简单的分子，它由两个质子和一个电子组成。研究原子结构是以薛定谔方程处理最简单的原子——类氢原子开始的，研究分子结构是以薛定谔方程处理最简单的分子——氢分子离子开始的，其结果为分子轨道理论的形成提供了根据。

（1）氢分子离子薛定谔方程　采用波恩-奥根海默近似和以电子的质量近似代替折合质量，H_2^+ 的哈密顿算符为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}+\frac{1}{R}\right) \tag{4-1}$$

式中，m 为电子的质量；第一项表示电子的动能算符；第二项、第三项表示电子受两个核吸引的势能算符（负值）；第四项表示两个原子核的静电排斥势能算符，其薛定谔方程写成

$$\hat{H}\psi=E\psi \tag{4-2}$$

式中，ψ 和 E 为 H_2^+ 的态函数和能量。

(2) 解 H_2^+ 的薛定谔方程　利用椭球坐标系，可以精确求解，但在数学处理上相当复杂，而且这些解不能向一般分子推广，但是采用线性变分法近似求解，其结果可以向一般分子推广，又便于求得体系的最低能量。

① 线性变分法

a. 变分原理。设 $\hat{H}$ 为体系的哈密顿算符，E 为体系的基态能量，ϕ 是满足体系边界条件和态函数标准条件的试探函数，则

$$\varepsilon=\frac{\int\phi^*\hat{H}\phi\mathrm{d}\tau}{\int\phi^*\phi\mathrm{d}\tau}\geqslant E \tag{4-3}$$

这样求得的能量平均值总是大于体系的基态能量 E。可以不断变更试探函数，使得算出的能量平均值尽可能低，越来越接近体系的基态能量 E，相应的试探函数就越来越接近体系基态函数。

b. 线性变分法。在量子化学中最常采用的是用一组已知函数 ψ_1，ψ_2，…，ψ_r 的线性组合来表示试探函数，即

$$\phi=c_1\psi_1+c_2\psi_2+\cdots+c_r\psi_r \tag{4-4}$$

式中，ψ_1，ψ_2，…，ψ_r 叫做基函数，最常用的基函数是原子轨道。

试探函数表示成原子轨道的线性组合，记为 LCAO 近似。

② 用线性变分法求解 H_2^+ 的薛定谔方程

写出试探函数

$$\phi=c_1\psi_1+c_2\psi_2 \tag{4-5}$$

ψ_1，ψ_2 为氢原子的基态态函数，从表 2-4（教材）中查出

$$\psi_1=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\exp\left(-\frac{r_1}{a_0}\right),\ \psi_2=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\exp\left(-\frac{r_2}{a_0}\right)$$

将式（4-5）代入式（4-3），得到久期方程式，进而得到久期行列式，解此方程得到 H_2^+ 体系的近似能量为

$$E_{\mathrm{I}}=\frac{H_{1,1}+H_{1,2}}{1+S_{1,2}}$$

$$E_{\mathrm{II}}=\frac{H_{1,1}-H_{1,2}}{1-S_{1,2}} \tag{4-6}$$

将 E_{I}、E_{II} 分别代入久期方程式，再利用归一化条件，求得系数

$$C_1=\frac{1}{\sqrt{2+2S_{1,2}}},\ C_2=\frac{1}{\sqrt{2-2S_{1,2}}}$$

代入式（4-5），求得归一化近似态函数为

$$\psi_{\mathrm{I}} = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{1,2}}}(\psi_1+\psi_2) \quad (\text{与 } E_{\mathrm{I}} \text{ 对应}) \tag{4-7}$$

$$\psi_{\mathrm{II}} = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{1,2}}}(\psi_1-\psi_2) \quad (\text{与 } E_{\mathrm{II}} \text{ 对应}) \tag{4-8}$$

（3）变分法处理 H_2^+ 所得主要结果的分析

① $S_{1,2}$，$H_{1,1}$，$H_{1,2}$的意义

a. $S_{1,2}$称为重叠积分

$$S_{1,2}=\int\psi_1\psi_2\,\mathrm{d}\tau=S \tag{4-9}$$

简用 S 表示，S 值的大小表示两个原子轨道 ψ_1 与 ψ_2 重叠的程度，它与核间距 R 有关。R 很大时，ψ_1 与 ψ_2 实际上不重叠，$S=0$；当 $R=0$ 时，两核完全重合，$S=1$，对其他 R 值，S 值可由式（4-9）计算，一般 $S<1$。

b. $H_{1,1}$称为库仑积分，又称 α 积分

$$H_{1,1}=\int\psi_1\hat{H}\psi_1\,\mathrm{d}\tau=E_H+J=\alpha \tag{4-10}$$

近似等于原子轨道 ψ_1 的能量。

c. $H_{1,2}$称为交换积分或共振积分，又称 β 积分

$$H_{1,2}=\int\psi_1\hat{H}\psi_2\,\mathrm{d}\tau=E_HS_{1,2}+K=\beta \tag{4-11}$$

由式（4-11）看出，$H_{1,2}$与氢原子的基态能量 E_H、重叠积分 $S_{1,2}$以及积分 K 有关，因为 E_H 为负值，$0<S_{1,2}<1$，K 也为负值，所以

$H_{1,2}$在一般情况下为负值。从能量表达式（4-6）中可以看出，$H_{1,2}$在形成化学键、降低体系能量方面起重要作用。

② H_2^+ 体系的能量。将式（4-6）中 $H_{1,1}$、$H_{1,2}$、$S_{1,2}$以常用的符号 α、β、S 表示，得

$$E_{\text{I}} = \frac{\alpha+\beta}{1+S} = \alpha + \frac{\beta-\alpha S}{1+S} \approx \alpha+\beta \qquad (4\text{-}12)$$

$$E_{\text{II}} = \frac{\alpha-\beta}{1-S} = \alpha - \frac{\beta-\alpha S}{1-S} \approx \alpha-\beta^{*} \qquad (4\text{-}13)$$

可以看出 $|\beta^{*}| > |\beta|$，由于 β 为负值，故 $E_{\text{I}} < E_{\text{II}}$。

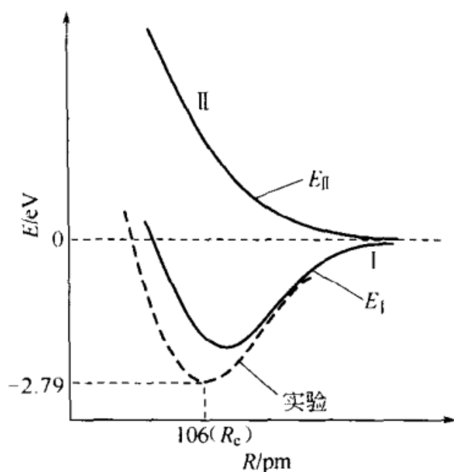


图 4-1　H_2^+ 的能量曲线

由 H_2^+ 体系的能量 E 随核间距 R 的变化曲线（图 4-1）看出，对于 E_{I}-R 曲线（曲线Ⅰ），表示 H^+ 与 H 结合的倾向，它主要位于势能为零的横坐标下面，当 $R=R_e$ 时势能出现极小值，两核在 R_e 附近做微小振动，H_2^+ 能够相对稳定存在，R_e 被称为平衡核间距。此时分子所处的状态用 ψ_{I} 描述，称为成键态函数。

对于 E_{II}-R 曲线（曲线Ⅱ），曲线的能量较高，位于势能为零的横坐标上面，随着 R 增加能量 E_{II} 单调下降，没有最低点，只有当 $R\to\infty$ 时能量接近于零。说明 H_2^+ 分子处于能量不稳定状态，它有自动离解成 H^+ 与 H 的倾向。此时分子所处状态由 ψ_{II} 描述，称为反键态函数。由于 ψ_{I}、ψ_{II} 是用来描述分子中单个电子运动状态的态函数，也称为分子轨道，故称 ψ_{I} 为成键（分子）轨道，ψ_{II} 为反键（分子）轨道。

③ 对共价键的认识。用变分法近似解 H_2^+ 的薛定谔方程得到分子轨道 ψ_{I}、ψ_{II} ［式（4-7）、式（4-8）］和能量 E_{I} 和 E_{II} ［式（4-12）、式（4-13）］，其相应的几率密度函数分别为

$$\psi_{Ⅰ}^2=\frac{1}{2+2S}(\psi_1^2+2\psi_1\psi_2+\psi_2^2) \qquad (4\text{-}14)$$

$$\psi_{Ⅱ}^2=\frac{1}{2-2S}(\psi_1^2-2\psi_1\psi_2+\psi_2^2) \qquad (4\text{-}15)$$

从图 4-2（a）可以看出，对于分子轨道 $\psi_Ⅰ$ 的几率密度函数 $|\psi_Ⅰ|^2$，在两核之间比 H 与 H^+ 单独存在时的几率密度平均值 $\frac{1}{2}(\psi_1^2+\psi_2^2)$ 大。电子云密集于原子核之间［因式（4-14）中加 $2\psi_1\psi_2$］，电子同时受到两个核的吸引，把两核联系在一起，使体系的能量较相应原子态的能量降低，形成比较稳定的化学键；从图 4-2（b）可以看出，对于分子轨道 $\psi_Ⅱ$ 的几率密度函数 $|\psi_Ⅱ|^2$，在两核之间比 H 与 H^+ 单独存在时的几率密度平均值 $\frac{1}{2}(\psi_1^2+\psi_2^2)$ 小，电子云稀疏［因式（4-15）中减去 $2\psi_1\psi_2$，中间有一节面，$|\psi_Ⅱ|^2=0$］，电子的几率密度密集于两核的外侧，受到两核的吸引，它的能量高于相应原子态的能量，形成不稳定的化学键。

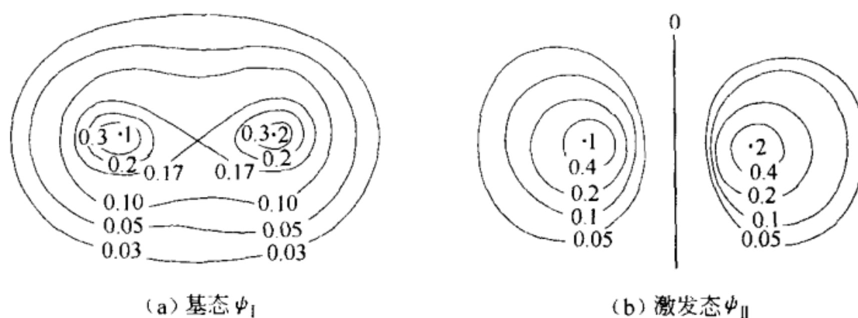


图 4-2　H_2^+ 电子云分布等密度线图

用变分法解 H_2^+ 薛定谔方程，曾采用 LCAO 近似，这表明共价键的形成是原子轨道相互叠加组成新的分子轨道。这就是对共价键本质的认识。

2. 分子轨道理论

（1）分子轨道理论要点

① 将分子中的每一个电子的运动都看成是在全部核和其余电

子所产生的平均势场中运动。于是势能函数只是单电子坐标的函数，每个电子的运动状态，可用单电子态函数 ψ 来描述，ψ 被称为分子轨道。

② 分子中的电子按泡利原理、最低能量原理、洪特规则排布在分子轨道上。

③ 分子轨道可近似用原子轨道线性组合表示，称为 LCAO-MO 近似。

④ 由原子轨道有效地组成分子轨道，必须满足对称性匹配、轨道最大重叠、能量相近三个条件，也称为成键三原则。

（2）分子轨道类型　分子轨道的空间分布具有一定的对称性，按其对称性通常将分子轨道分类为 σ、π、δ 等类型。

① σ 分子轨道 σ 键。分子轨道空间分布沿键轴（假定 z 轴）是圆柱形对称的称为 σ 分子轨道。按对称性匹配条件，两者组成 σ 分子轨道的原子轨道共有六组：

(s,s)；(s,p_z)；(p_z,p_z)；(p_z,d_{z^2})；(d_{z^2},d_{z^2})。

填充 σ 分子轨道的电子叫做 σ 电子，由 σ 电子构成的化学键称为 σ 键。

② π 分子轨道 π 键。分子轨道空间分布对包含键轴（假定 z 轴）的平面是反对称的，称为 π 分子轨道。这一平面为节面，电子云密度主要聚集在这一平面上下两侧。按对称性匹配条件，以 z 轴为键轴，两者组成 π 分子轨道的原子轨道共有六组：(p_x,p_x)；(p_y,p_y)；(p_x,d_{xz})；(p_y,d_{yz})；(d_{yz},d_{yz})；(d_{xz},d_{xz})。

填充 π 分子轨道的电子叫做 π 电子，由 π 电子构成的化学键称为 π 键。

③ δ 分子轨道 δ 键。以 d_{yz} 为例，两个 d_{yz} 原子轨道按 x 轴接近，在满足对称性匹配要求下，面对面重叠，分别对两个节面（xy，xz）反对称，称为 δ 分子轨道。

两个 d_{xy}，d_{xz}，$d_{x^2-y^2}$ 按某一方向接近都可以形成 δ 分子轨道。填充 δ 分子轨道的电子叫做 δ 电子，由 δ 电子构成的化学键称为 δ 键。

轨道与键长是有联系而又有区别的概念。分子轨道是指分子中单电子的运动状态，而化学键是指分子中原子间的强烈相互作用，在 σ、π、δ 轨道中填充有电子才能起到成键作用，分别形成 σ、π、δ 键，根据轨道中所填充电子的数目，又分为单电子键、双电子键、三电子键。

(3) 分子轨道的符号

① 同核双原子分子，键轴中点为对称中心。

成键 σ 轨道，由于中心对称，可记为 σ_g。

反键 σ^* 轨道，由于中心反对称，可记为 σ_u。

成键 π 轨道，由于中心反对称，可记为 π_u。

反键 π^* 轨道，由于中心对称，可记为 π_g。

② 异核双原子分子。分子轨道通常是由属于不同类型、能量不同的原子轨道组成，所以分子轨道已经失去中心对称性，故无中心对称的标记。只分别按照 σ 轨道和 π 轨道类型，冠以自然数字以表示能级高低的顺序，例如 1σ，2σ，3σ，…及 1π，2π，…。这些记号只需强调所形成分子轨道的类型，不强调由什么原子轨道组合而成，可以包括轨道间的相互作用、组合等因素。分子轨道符号的对应关系见表 4-1。

表 4-1 分子轨道符号的对应关系

同核双原子分子	σ_{1s}	σ_{1s}^*	σ_{2s}	σ_{2s}^*	σ_{2p_z}	π_{2p_x} π_{2p_y}	$\pi_{2p_x}^*$ $\pi_{2p_y}^*$	$\sigma_{2p_z}^*$
	$\sigma_{g,1s}$	$\sigma_{u,1s}$	$\sigma_{g,2s}$	$\sigma_{u,2s}$	$\sigma_{g,2p_z}$	$\pi_{u,2p_x}$ $\pi_{u,2p_y}$	$\pi_{g,2p_x}$ $\pi_{g,2p_y}$	$\sigma_{u,2p_z}$
	$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_u$	$1\pi_g$	$3\sigma_u$
异核双原子分子	1σ	2σ	3σ	4σ	5σ	1π	2π	6σ

(4) 分子轨道能级顺序

根据分子光谱及光电子能谱的试验结果，第二周期元素的同核双原子分子的分子轨道能级一般次序分两种情况。

① O_2 与 F_2 的分子轨道能级次序

$$\sigma_{1s}<\sigma_{1s}^*<\sigma_{2s}<\sigma_{2s}^*<\sigma_{2p_z}<\pi_{2p_x}=\pi_{2p_y}<\pi_{2p_x}^*=\pi_{2p_y}^*<\sigma_{2p_z}^*$$

② 由 Li_2 到 N_2 的分子轨道能级次序

上述能级次序中在 π_{2p} 与 σ_{2p_z} 之间发生颠倒，其他不变。即

$$\sigma_{1s}<\sigma_{1s}^*<\sigma_{2s}<\sigma_{2s}^*<\pi_{2p_x}=\pi_{2p_y}<\sigma_{2p_z}<\pi_{2p_x}^*=\pi_{2p_y}^*<\sigma_{2p_z}^*$$

3. 双原子分子的结构和性质

(1) 同核双原子分子

① F_2

$$[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^2(\pi_{2p_y}^*)^2]$$

注意 F_2 分子中 F—F 单键键能比一般 C—C 单键的键能要低得多的原因。

② N_2

$$[(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2]$$

注意对称性相同、能量相近的分子轨道，可以相互作用，形成新的分子轨道。

③ O_2

$$[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^1(\pi_{2p_y}^*)^1]$$

注意氧分子顺磁性的解释。

(2) 异核双原子分子　它与同核双原子分子的主要差别：a. 互相组合的原子轨道能量不同；b. 分子轨道对称中心消失；c. 由于原子的电负性不同使共价键具有极性。

① HF

$$[(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4]$$

注意非键轨道这一概念。

② CO

$$[(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2]$$

注意等电子分子概念。

③ NO

$$[(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^1]$$

注意键级为 2.5。

4. 休克尔分子轨道法（HMO）和共轭分子

（1）HMO 法的要点

① σ-π 分离近似。在平面型的共轭分子中，假定 π 电子可以从各原子实（核和内层电子）与 σ 电子所构成的分子骨架中分离出来，单独处理。此称为 σ-π 分离近似，也叫做 π 电子近似。

② LCAO-MO 近似。分子中每个 π 电子的运动状态用态函数 ψ 来描述，它由相邻碳原子垂直分子平面 p 轨道 ψ_i 的线性组合而成，若体系含有 n 个相互共轭的碳原子，则

$$\psi = \sum_{i=1}^{n} C_i \psi_i \tag{4-16}$$

③ 积分近似

a. 库仑积分。假定各碳原子的库仑积分都相同，其值为 α。不考虑碳原子位置的差别。

$$H_{i,i} = \alpha \tag{4-17}$$

b. 交换积分。分子中直接键连碳原子间的交换积分都相同，其值为 β，而非键连碳原子间的交换积分都为零。忽略了不相邻 p 轨道间的相互作用。

$$H_{i,j} = \begin{cases} \beta & j = i \pm 1 \\ 0 & j \neq i \pm 1 \end{cases} \tag{4-18}$$

c. 重叠积分。各原子间的重叠积分都为零，略去所有原子间的重叠积分。

$$S_{i,j} = \begin{cases} 1 & j = i \\ 0 & j \neq i \end{cases} \tag{4-19}$$

从积分近似可以看出，具有较大的近似程度，但它突出了对成键起主要作用的 β 积分的贡献，抓住了问题的主要方面，而且 α、β 数值都是由实验数据确定的参数，不需要计算积分。

（2）用 HMO 法处理丁二烯分子　π 电子分子轨道 ψ 由碳原子的 2p 轨道线性组合而成

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + C_4\psi_4$$

按线性变分法，再根据 HMO 近似假定，久期方程简化为

$$
\begin{aligned}
&C_1(\alpha-E)+C_2\beta &&&&=0\\
&C_1\beta &+C_2(\alpha-E)+C_3\beta &&&=0\\
&&C_2\beta &+C_3(\alpha-E)+C_4\beta &&=0\\
&&&C_3\beta &+C_4(\alpha-E) &=0
\end{aligned}
\qquad (4\text{-}20)
$$

式中，C_1，C_2，C_3，C_4 为未知数，有非零解的充分必要条件是下列久期行列式等于零。

$$
\begin{vmatrix}
\alpha-E & \beta & 0 & 0\\
\beta & \alpha-E & \beta & 0\\
0 & \beta & \alpha-E & \beta\\
0 & 0 & \beta & \alpha-E
\end{vmatrix}=0 \qquad (4\text{-}21)
$$

用 β 除行列式各项，并设

$$
x=\frac{\alpha-E}{\beta} \qquad (4\text{-}22)
$$

将式（4-22）代入式（4-21），得到

$$
\begin{vmatrix}
x & 1 & 0 & 0\\
1 & x & 1 & 0\\
0 & 1 & x & 1\\
0 & 0 & 1 & x
\end{vmatrix}=0
$$

展开行列式，得到一个四次方程

$$
x^4-3x^2+1=0
$$

解之，得

$$
x_1=1.618\beta,\ x_2=0.618\beta,\ x_3=-0.618\beta,\ x_4=-1.618\beta
$$

分别将 x 值代入式（4-22），得到丁二烯 π 分子轨道的能量为

$$
\begin{aligned}
E_{\mathrm{I}}&=\alpha+1.618\beta\\
E_{\mathrm{II}}&=\alpha+0.618\beta\\
E_{\mathrm{III}}&=\alpha-0.618\beta\\
E_{\mathrm{IV}}&=\alpha-1.618\beta
\end{aligned}
\qquad (4\text{-}23)
$$

由于 $\beta<0$，所以 $E_{\mathrm{I}}<E_{\mathrm{II}}<E_{\mathrm{III}}<E_{\mathrm{IV}}$，将各 E 值分别代入久期方程式（4-20），并结合归一化条件，可以解出对应四个 E 值的四组（C_1,C_2,C_3,C_4）系数值。因此丁二烯离域 π 键的四个分子轨道为

$$
\begin{aligned}
\psi_{\mathrm{I}} &= 0.3717\psi_1 + 0.6015\psi_2 + 0.6015\psi_3 + 0.3717\psi_4 (\text{对应 } E_{\mathrm{I}}) \\
\psi_{\mathrm{II}} &= 0.6015\psi_1 + 0.3717\psi_2 - 0.3717\psi_3 - 0.6015\psi_4 (\text{对应 } E_{\mathrm{II}}) \\
\psi_{\mathrm{III}} &= 0.6015\psi_1 - 0.3717\psi_2 - 0.3717\psi_3 + 0.6015\psi_4 (\text{对应 } E_{\mathrm{III}}) \\
\psi_{\mathrm{IV}} &= 0.3717\psi_1 - 0.6015\psi_2 + 0.6015\psi_3 - 0.3717\psi_4 (\text{对应 } E_{\mathrm{IV}})
\end{aligned} \tag{4-24}
$$

可以看出，由 4 个原子轨道组合得到的分子轨道数目仍然是 4 个，其分子轨道示意如图 4-3 所示，图中各个 p 轨道的大小按其系数 C_i 的比例画出，因为 C_i 代表原子轨道 ψ_i 在分子轨道中的贡献。

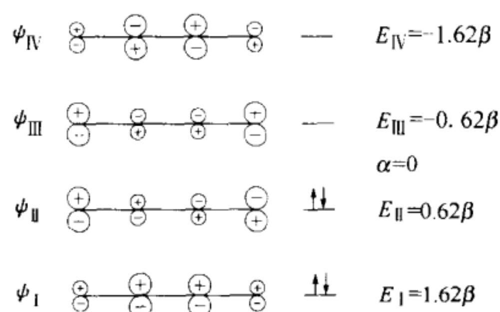


图 4-3　丁二烯离域 π 键分子轨道图及能级图

（3）电荷密度、键级、自由价、分子图

① 电荷密度定义

$$\rho_i = \sum_k n_k c_{k,i}^2 \tag{4-25}$$

式中，n_k 表示在分子轨道 ψ_k 中有 n_k（可以为 0，1 或 2）个电子；$c_{k,i}$为第 k 个分子轨道中第 i 个原子轨道系数；$n_k c_{k,i}^2$表示在分子轨道 ψ_k 中原子 i 处的电荷密度，把电子所占据的各分子轨道 $c_{k,i}^2$ 值加起来，得到原子 i 处的总电荷密度 ρ_i。

例如丁二烯分子，基态分子轨道 ψ_{I}、ψ_{II} 各有两个电子，碳原子 1、2 的电荷密度为

$$\rho_1 = 2\times(0.372)^2 + 2\times(0.602)^2 = 1.00$$

$$\rho_2 = 2\times(0.602)^2 + 2\times(0.372)^2 = 1.00$$

② 键级。表示相邻原子间成键的强度。定义为

$$P_{i,j} = \sum_k n_k c_{k,i} c_{k,j} \tag{4-26}$$

式中，n_k 为占据第 k 个分子轨道 ψ_k 的电子数；$c_{k,i}$、$c_{k,j}$ 分别为第 k 个分子轨道中相邻的第 i、j 个原子的轨道系数；对所有占据分子轨道 k 求和，得到相邻原子 i 与 j 之间的键级 $P_{i,j}$。

例如基态丁二烯分子中相邻 1，2 碳原子间 π 键键级为

$$
\begin{aligned}
P_{1,2} &= 2c_{1,1}c_{1,2} + 2c_{2,1}c_{2,2} \\
&= 2\times 0.372\times 0.602 + 2\times 0.602\times 0.372 \\
&= 0.894
\end{aligned}
$$

相邻 1，2 碳原子的总键级（定义 σ 键级为 1）为

$$
\begin{aligned}
P_{1,2} &= p_{1,2}(\sigma) + p_{1,2}(\pi) \\
&= 1 + 0.894 = 1.894
\end{aligned}
$$

③ 原子成键度。分子中某原子 i 的成键度定义为该原子与周围其他原子的总键级之和，即

$$
N_i = \sum P_{i,j} \tag{4-27}
$$

式中，N_i 表示成键度；$P_{i,j}$ 表示分子中第 i 个原子与第 j 个原子间的总键级。例如丁二烯分子中第一个碳原子的成键度 N_1 为

$$
N_1 = 2P_{1,H} + P_{1,2} = 2 + 1.894 = 3.894
$$

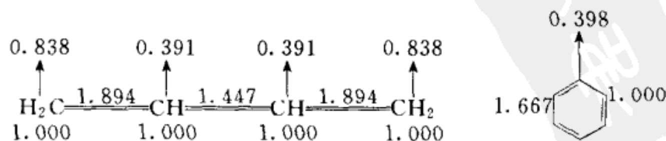
④ 自由价。分子中某原子 i 的自由价 F_i 定义为 i 原子的最大成键度 N_{max} 与现有成键度的差值，即

$$
F_i = N_{max} - N_i \tag{4-28}
$$

已知碳原子的 $N_{max} = 4.372$，则丁二烯分子第 1、第 2 碳原子的自由价分别为

$$
\begin{aligned}
F_1 &= 4.372 - 3.894 = 0.838 \\
F_2 &= 4.372 - 4.341 = 0.391
\end{aligned}
$$

⑤ 分子图与反应活性。首先写出共轭分子的结构式，然后将键级写在键的近旁，电荷密度和自由价写在该原子的附近，自由价则用箭头标记出来，则得到了分子图。下面是丁二烯和苯的分子图。



利用分子图可以粗略地估计分子中各个键的极性，以及大致判断各个原子在化学反应中的相对活性。通常，是利用电荷密度来判断离子型反应中各个原子的活性大小；而在自由基反应中，则以自由价的大小来判断反应主要发生在哪些原子上。

（4）离域 π 键形成条件和类型

① 离域 π 键形成条件

a. 形成离域 π 键的原子在同一平面上，每个原子可以提供 1 个彼此平行的 p 轨道，以保证最大重叠。

b. π 电子数小于参加成键的 p 轨道数的 2 倍。

② 离域 π 键的类型。用 n 表示不同原子提供的 p 轨道数，用 m 表示 p 电子数，按 n 和 m 的大小关系，就可将离域 π 键分成三种类型。

a. 正常离域 π 键 $m=n$，即 p 轨道与 p 电子数相等。

b. 多电子离域 π 键 $m>n$，即 p 轨道数少于 p 电子数。

c. 缺电子离域 π 键 $m<n$，即 p 电子数少于 p 轨道数。

5. 分子轨道对称守恒原理

（1）前线分子轨道理论要点　前线分子轨道指的是分子最高占据轨道（HOMO）和最低空轨道（LUMO）。前线分子轨道理论的要点如下。

① 进行化学反应时起决定作用的轨道是一个分子的 HOMO 和另一个分子的 LUMO。

② 前线轨道之间发生作用时，一个分子的 HOMO 与另一个分子的 LUMO 必须对称性一致，即按轨道正与正、负与负同号重叠，以致使两个轨道产生净的有效重叠。

③ HOMO 与 LUMO 的能量必须接近（约 6eV）。

④ 电子密度从一个分子的 HOMO 转移到另一个分子 LUMO，转移的结果必须与反应过程中旧键断裂、新键生成相适应。

服从上述 4 点的反应称为对称允许的反应。反之称为对称禁阻的反应。一个对称允许反应通常对应低活化能，对称禁阻的反应则需要高活化能。

（2）分子轨道对称守恒原理　分子轨道对称守恒原理是在总结大量有机化学反应规律基础上，由美国有机化学家伍德沃德（Woodward）和量子化学家霍夫曼（Hoffmann）于 1965 年提出来的。

该原理认为反应物和产物的分子轨道对称性相同时，即反应前后和反应过程中分子轨道对称性保持不变，反应容易进行，称为对称允许的反应；不相同时反应难以进行，称为对称禁阻的反应。它考虑的是反应物与产物的全部分子轨道，不只是前线分子轨道。

首先必须分析反应物、产物分子轨道的对称性，然后找出在反应前后和过程中都起作用的对称元素，即对称性不改变的对称元素。

确定某一反应方式的有效对称元素后，即绘出轨道能量相关图。其步骤为：①把反应物和产物的分子轨道按能量高低顺序排列在两边；②由于反应物转化为产物的过程中分子轨道对称性应维持不变，因此把反应物和产物对称性相同、能量相近的分子轨道用关联线连接；③对称性相同的关联线不能相交，这样就得到分子轨道能量相关图。

根据能量相关图，如果由反应物转化为产物需要较低的活化能，则在加热条件下就可以完成反应；如果需要电子激发才可以转化为产物，活化能较高，在光照条件下才能完成反应。

四、习题解答

4-1　将下列各项不正确的在题号前用“×”标出。

×(a) 在 H_2^+ 基态中，在原子核上出现电子的几率密度最大；

×(b) 在同核双原子分子中，两个 2pAO 线性组合只产生 πMO；

×(c) 在同核双原子分子中，所有中心反对称的分子轨道（uMO）都是反键的；

×(d) H_2^+ 基态的自旋量子数为零；

(e) H_2 基态的自旋量子数为零。

正确答案：(a) 电子云密集于两核之间；(b) 2pAO 也可以形成

σ键；(c) π_{2p}是 uMO 却是成键轨道；(d) 为$\dfrac{1}{2}$；(e) 是正确的。

4-2 写出 He_2 的基态电子与第一激发态的电子组态，并判断能否稳定存在？

解： 基态：$He_2[(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2]$

第一激发态：$He_2[(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1(\sigma_{2s}{}^1)]$

成键作用与反键作用相抵消，不能稳定成键。

4-3 写出下列物质基态分子的电子组态：H_2，Be_2，C_2，N_2，NO，CN，这些物质中哪些是顺磁性的？

解： $H_2[(\sigma_{1s})^2]$

$Be_2[(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2]$成键作用与反键作用相抵消，不能有效成键。

$C_2[(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_4)^4]$

$N_2[(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_4)^4(3\sigma_g)^2]$

$NO[(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^1]$有顺磁性

$CN[(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^1]$有顺磁性

CN^- 与 N_2 是等电子分子，故可由 N_2 推求 CN^- 的组态，进而得到 CN 的组态。

4-4 指出下列分子：O_2，NO，CN 和 F_2，哪些比它们的 (a) 正离子 $(AB)^+$ 不稳定；(b) 负离子不稳定。

解：	键级
$O_2[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^1(\pi_{2p_y}^*)^1]$	2
$O_2^+[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^1]$	2.5
$O_2^-[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^2(\pi_{2p_y}^*)^1]$	1.5

稳定顺序是 $O_2^+ > O_2 > O_2^-$

	键级
$NO[(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^1]$	2.5
$NO^+[(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2]$	3
$NO^-[(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^2]$	2

稳定顺序 $NO^+ > NO > NO^-$

键级

$CN[(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^1]$ 2.5

$CN^+[(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4]$ 2

$CN^-[(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2]$ 3

稳定顺序 $CN^- > CN > CN^+$

键级

$F_2[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^2(\pi_{2p_y}^*)^2]$ 1

$F_2^+[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^2(\pi_{2p_y}^*)^1]$ 1.5

$F_2^-[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^2(\pi_{2p_y}^*)^2(\sigma_{2p_z}^*)^1]$ 0.5

稳定顺序 $F_2^+ > F_2 > F_2^-$

根据以上分析比正离子不稳定分子有 O_2、NO、F_2，比负离子不稳定的分子有 CN。

4-5 根据极值条件 $\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_1}=0$，$\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_2}=0$ 以及 $\varepsilon(C_1,C_2)=\frac{C_1^2H_{1,1}+2C_1C_2H_{1,2}+C_2^2H_{2,2}}{C_1^2S_{1,1}+2C_1C_2S_{1,2}+C_2^2S_{2,2}}$

导出式（4-10）（教材）。

解：

$$\varepsilon(C_1,C_2)=\frac{C_1^2H_{1,1}+2C_1C_2H_{1,2}+C_2^2H_{2,2}}{C_1^2S_{1,1}+2C_1C_2S_{1,2}+C_2^2S_{2,2}}=\frac{Y}{Z}$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_1}=\frac{\partial Y}{\partial C_1}-E\frac{\partial Z}{\partial C_1}=0 \qquad (1)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_2}=\frac{\partial Y}{\partial C_2}-E\frac{\partial Z}{\partial C_2}=0 \qquad (2)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial C_1}=2C_1H_{1,1}+2C_2H_{1,2} \qquad (3)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial C_1}=2C_1S_{1,1}+2C_2S_{1,2} \qquad (4)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial C_2}=2C_1H_{1,2}+2C_2H_{2,2} \qquad (5)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial C_2}=2C_1S_{1,2}+2C_2S_{2,2} \qquad (6)$$

将式（3）、式（4）带入式（1）得

$$C_1(H_{1,1}-ES_{1,1})+C_2(H_{1,2}-ES_{1,2})=0$$

将式（5）、式（6）带入式（2）得

$$C_1(H_{1,2}-ES_{1,2})+C_2(H_{2,2}-ES_{2,2})=0$$

4-6 用 HMO 处理环丙烯自由基 $\dot{C}H$ / HC=CH（环状），写出久期行列式，并解出能量、分子轨道与 π 电子排布。

解：

采用 LCAO-MO 近似

$$\psi=C_1\psi_1+C_2\psi_2+C_3\psi_3 \tag{1}$$

用变分法确定环丙烯自由基分子轨道能量

$$E=\frac{\int\psi\hat{H}\psi\mathrm{d}\tau}{\int|\psi|^2\mathrm{d}\tau} \tag{2}$$

将式（1）带入式（2），解得久期方程式为

$$\begin{aligned}C_1(\alpha-E)+C_2\beta+C_3\beta=0\\C_1\beta+C_2(\alpha-E)+C_3\beta=0\\C_1\beta+C_2\beta+C_3(\alpha-E)=0\end{aligned} \tag{3}$$

系数行列式方程为

$$\begin{vmatrix}(\alpha-E) & \beta & \beta\\ \beta & (\alpha-E) & \beta\\ \beta & \beta & (\alpha-E)\end{vmatrix}=0$$

$$令\frac{\alpha-E}{\beta}=x \tag{4}$$

$$\begin{vmatrix}x & 1 & 1\\ 1 & x & 1\\ 1 & 1 & x\end{vmatrix}=0$$

展开行列式，得到一个三次方程式

$$x^3-3x-2=0 \tag{5}$$

解得 $x_1=-2$，$x_2=1$，$x_3=1$

分别代入式（4）得 $E_{\mathrm{I}}=\alpha+2\beta$，$E_{\mathrm{II}}=\alpha-\beta$，$E_{\mathrm{III}}=\alpha-\beta$
将 E_{I} 代入式（3）得

$$\begin{aligned}-2C_1+C_2+C_3&=0\\C_1-2C_2+C_3&=0\\C_1+C_2-2C_3&=0\end{aligned}\tag{6}$$

结合归一化条件

$$\int|\psi|^2\mathrm{d}\tau=\int(C_1\psi_1+C_2\psi_2+C_3\psi_3)^2\mathrm{d}\tau=1$$

得

$$C_1^2+C_2^2+C_3^2=1\tag{7}$$

联立式（6）、式（7）两式，解得

$$C_1=C_2=C_3=\frac{\sqrt{3}}{3}$$

由此得出

$$\psi_{\mathrm{I}}=\frac{\sqrt{3}}{3}(\psi_1+\psi_2+\psi_3)\tag{8}$$

将 E_{II} 或 E_{III} 代入式（3）得

$$\begin{aligned}C_1+C_2+C_3&=0\\C_1+C_2+C_3&=0\\C_1+C_2+C_3&=0\end{aligned}\tag{9}$$

结合归一化条件得

$$C_1^2+C_2^2+C_3^2=1\tag{10}$$

由图 4-4 看出环丙烯自由基具有对称面 σ，由此得

$$C_1^2=C_2^2$$

$$C_1=C_2\tag{11}$$

$$C_1=-C_2\tag{12}$$

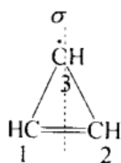


图 4-4 环丙烯自由基结构式

式（9）、式（10）与式（11）相结合得一方程组

$$\begin{aligned}C_1+C_2+C_3&=0\\C_1^2+C_2^2+C_3^2&=1\\C_1&=C_2\end{aligned}$$

求解得

$$C_1=\frac{\sqrt{6}}{6},\ C_2=\frac{\sqrt{6}}{6},\ C_3=-\frac{\sqrt{6}}{3}$$

由此得出

$$\psi_{\mathrm{II}}=\frac{\sqrt{6}}{6}(\phi_1+\phi_2-2\phi_3) \tag{13}$$

式（9）、式（10）与式（12）相结合得一方程组

$$C_1+C_2+C_3=0$$
$$C_1^2+C_2^2+C_3^2=1$$
$$C_1=-C_2$$

求解得

$$C_1=\frac{\sqrt{2}}{2},\ C_2=-\frac{\sqrt{2}}{2},\ C_3=0$$

由此得出

$$\psi_{\mathrm{III}}=\frac{\sqrt{2}}{2}(\phi_1-\phi_2) \tag{14}$$

式（8）、式（13）和式（14）为所求得分子轨道。

π 电子排布为

$\alpha-\beta$	↑
α	……
$\alpha+2\beta$	↑↓

4-7 设丁二烯分子处于第一激发态，试根据 π 电子分子轨道［式（4-32）（教材）］，计算各对碳原子的键级及各碳原子的电荷密度。

解： 已知丁二烯的四个分子轨道

$$\psi_{\mathrm{I}}=0.3717\phi_1+0.6015\phi_2+0.6015\phi_3+0.3717\phi_4$$
$$\psi_{\mathrm{II}}=0.6015\phi_1+0.3717\phi_2-0.3717\phi_3-0.6015\phi_4$$
$$\psi_{\mathrm{III}}=0.6015\phi_1-0.3717\phi_2-0.3717\phi_3+0.6015\phi_4$$
$$\psi_{\mathrm{IV}}=0.3717\phi_1-0.6015\phi_2+0.6015\phi_3-0.3717\phi_4$$

根据键级公式

$$p_{i,j} = \sum_k n_k c_{k,i} c_{k,j}$$

计算 π 键键级为

$$\begin{aligned}
p_{1,2} &= 2c_{1,1}c_{1,2} + 2c_{2,1}c_{2,2} \\
&= 2\times 0.372\times 0.602 + 2\times 0.602\times 0.372 \\
&= 0.894 \\
p_{2,3} &= 2c_{1,2}c_{1,3} + 2c_{2,2}c_{2,3} \\
&= 2\times 0.602\times 0.602 + 2\times 0.372\times(-0.372) \\
&= 0.447 \\
p_{3,4} &= 2c_{1,3}c_{1,4} + 2c_{2,3}c_{2,4} \\
&= 2\times 0.602\times 0.372 + 2\times(0.372)\times(-0.602) \\
&= 0.894
\end{aligned}$$

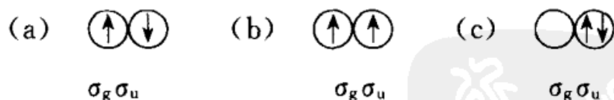
根据原子电荷密度公式

$$\rho_i = \sum_k n_k c_{k,i}^2$$

计算电荷密度为

$$\begin{aligned}
\rho_1 &= 2\times(0.372)^2 + 2\times(0.602)^2 = 1.00 \\
\rho_2 &= 2\times(0.602)^2 + 2\times(0.372)^2 = 1.00 \\
\rho_2 &= 2\times(0.602)^2 + 2\times(-0.372)^2 = 1.00 \\
\rho_1 &= 2\times(0.372)^2 + 2\times(-0.602)^2 = 1.00
\end{aligned}$$

4-8 氢分子可能具有如下构型的激发态，请指出哪一状态能量最高，哪一状态能量最低，说明其理由。



$\sigma_g\sigma_u$　　$\sigma_g\sigma_u$　　$\sigma_g\sigma_u$

解： 能量最高为（c），两个电子都激发到反键轨道 σ_u，且自旋反平行，消耗成对能。

能量最低为（b），只激发一个电子到反键轨道 σ_u，且自旋平行，磁场方向相同。

能量顺序为(c)＞(a)＞(b)

4-9 请用 MO 理论解释 Cl_2^+ 比 Cl_2 稳定的原因。

解： Cl 的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

	键级
$Cl_2[KKLL(\sigma_{3s})^2(\sigma_{3s}^*)^2(\sigma_{3p_z})^2(\pi_{3p_x})^2(\pi_{3p_y})^2(\pi_{3p_x}^*)^2(\pi_{3p_y}^*)^2]$	1
$Cl_2^+[KKLL(\sigma_{3s})^2(\sigma_{3s}^*)^2(\sigma_{3p_z})^2(\pi_{3p_x})^2(\pi_{3p_y})^2(\pi_{3p_x}^*)^2(\pi_{3p_y}^*)^1]$	1.5

由于 Cl_2^+ 反键轨道上比 Cl_2 少一个电子，前者键级为 1.5，后者为 1，所以 Cl_2^+ 比 Cl_2 稳定。

4-10 用异核双原子分子的 MO 理论解释一氧化硫（SO）分子的电子组态，关于它的基态，预计有几个未配对电子。

解： O 的电子组态 $1s^2 2s^2 2p^4$，S 的电子组态 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

紫外光电子能谱与量子力学半经验计算（CNDO）给出 SO 分子中由 O 的 2s、2p 轨道与 S 的 3s、3p 轨道叠加成分子轨道，O 的 $1s^2$、S 的 $1s^2 2s^2 2p^6$ 几乎不参与成键，因而其价电子组态可表述为

$$SO[(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^2]$$

其中 1σ、3σ、1π 轨道是成键轨道，2σ 和 2π 轨道是反键轨道。在简并的 2π 轨道上各有一个电子，因而 SO 分子有两个未配对电子。

4-11 CH_2ClCH_2Cl 和 $CHCl{=}CHCl$ 是否都有顺反异构体？为什么？

解： CH_2ClCH_2Cl 无顺反异构体，因为 C—C 单键可自由旋转。

$CHCl{=}CHCl$ 有顺反异构体，因为 C=C 双键不能自由旋转。

4-12 试比较 CH_3CH_2Cl，$CH_2{=}CHCl$，$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl$ 等氯化物中氯的活泼性并说明理由。

解： 氯活泼性的顺序为



$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl > CH_3CH_2Cl > CH_2{=}CHCl$$

氯乙烯（$CH_2{=}CHCl$），由于形成 π_3^4，氯原子的孤对电子参与大 π 键的形成，使 C—Cl 键长较氯乙烷（CH_3CH_2Cl）中的 C—Cl 键缩短，氯原子的活泼性下降，不如氯乙烷氯原子活泼。而氯丙烯

$(CH_2=CH-CH_2Cl)$ 较氯乙烷容易电离成 Cl^- 和 $[CH_2=CH-CH_2]^+$，因为后者形成 π_3^2 比较稳定。因此，氯原子的活泼性次序如上所示。

4-13 试比较 ROH，C_6H_5OH，RCOOH 的酸性并说明原因。

解：酸性顺序是

RCOOH＞C_6H_5OH＞ROH。实验也证实这一点，见表 4-2 有关物质的 pK_a。

表 4-2 有关物质的 pK_a

结构式	pK_a	结构式	pK_a
HCOOH	3.77	$(CH_3)_3CCOOH$	5.05
CH_3COOH	4.76	H_2CO_3	6.38
CH_3CH_2COOH	4.88	C_6H_5OH	10.0

羧酸的酸性一般大于苯酚。而 ROH 的酸性比水的还弱。所以如上顺序是合理的。

羧酸 $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\ddot{O}-H$，由于形成 π_3^4，使羟基（OH）氧原子上的孤对电子往碳原子迁移，降低了电子的几率密度，削弱 O—H 键，使 H^+ 易于电离；同时生成的羧酸根 $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-$ 因形成 π_3^4 比较稳定，所以羧酸的酸性比相应的醇强。

苯酚 C_6H_5OH 由于羟基氧原子上的孤对电子与苯环的 π 电子形成 π_7^8，降低了原子上电子的几率密度，有利于 H^+ 电离出去；同时生成苯氧负离子 $C_6H_5-O^-$，也由于形成 π_7^8 使氧原子上的负电荷能够分散到整个共轭体系中而更稳定。所以苯酚具有酸性，但其酸性较羧酸弱却比醇强。

4-14 下列分子有无大 π 键，如有请按符号 π_n^m 写出。

$CH\equiv C-CH_2-CH_3$；$C_6H_5-CH=CH_2$；$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$；

$CH_2=C=O$；C_6H_5Cl；$C_6H_5-\dot{C}H_2$；$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$；$NO_2$；$BF_3$。

解： $CH\equiv C-CH_2-CH_3$ 无（C 原子不在同一平面上）；$C_6H_5-CH=CH_2$，π_8^8；$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ 无（C 原子不在同一平面上）；$CH_2=C=O$，π_3^3；C_6H_5Cl，π_7^8；$C_6H_5-\dot{C}H_2$，π_7^7；$R-C(=O)-Cl$，π_3^4；NO_2^-，π_3^4；BF_3，π_4^6。

4-15 乙烯与乙烷，哪个分子具有较高电离能，为什么？

解： 乙烷有较高的电离能。乙烷分子结构为 CH_3-CH_3，由 σ 键组成，乙烯分子结构为 $CH_2=CH_2$，由 σ 键、π 键组成。通常 π 电子能量高于 σ 电子，所以乙烷具有较高电离能。

4-16 己三烯衍生物光照与加热各发生何种方式电环合反应，并用前线分子轨道理论分析其原因。

解： 己三烯的六个 π 分子轨道如图 4-5，其中 ψ_3 是己三烯的最高占据 π 分子轨道（HOMO），ψ_4 是最低空轨道（LUMO）。由 ψ_3 看出（见图 4-5），两个端碳原子的 $2p_x$ 轨道的位向相同，因此，在加热条件下，可得到稳定的对旋产物（见图 4-6）；在光照条件下 ψ_3 中的电子激发到 ψ_4 上，因为 ψ_4 的两个端碳原子的 $2p_x$ 轨道位向相反，故可得到顺旋产物（见图 4-6）。

可见，前线分子轨道理论对化学反应中电子运动的看法，实质上是分子中的价电子理论的观点。

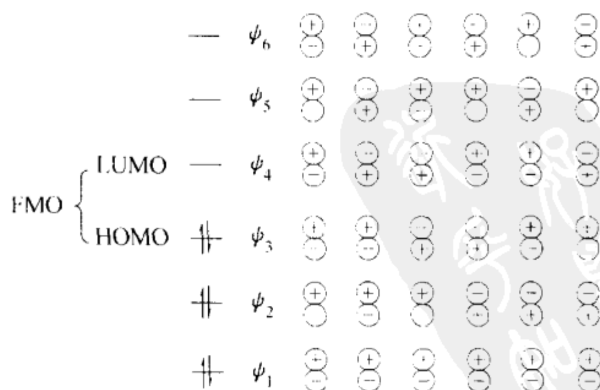


图 4-5 己三烯 π 分子轨道图形和分类

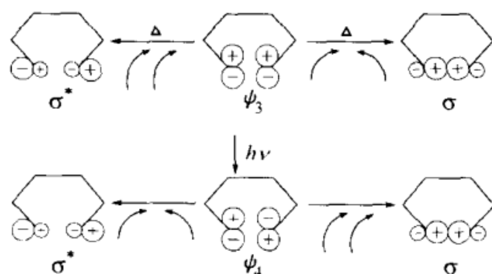


图 4-6　己三烯电环合反应方式

五、补充习题解答

1. 填空题

（1）d_{xy}-d_{xy} 轨道沿 z 轴重叠形成______键。d_{xy}-d_{xy} 轨道沿 x 轴或 y 轴重叠形成______键。

（2）O_2 的键能比 O_2^+ 的键能______。

（3）Cl_2 分子的 HOMO 是____________，LUMO 是______。

（4）在极性分子 AB 中的一个分子轨道上运动的电子，在 A 原子的 ψ_A 原子轨道上出现的几率为 80%，B 原子的 ψ_B 原子轨道上出现的几率为 20%，写出该分子轨道波函数 $\psi=$______________。

（5）设 ψ_A 和 ψ_B 分别是两个不同原子 A 和 B 的原子轨道，其对应的原子轨道能量为 E_A 和 E_B，如果两者满足______________，____________，____________原则，可线性组合成分子轨道 $\psi=C_A\psi_A+C_B\psi_B$，对于成键轨道，如果 E_A _____ E_B，则 C_A ______ C_B（注：后两个空只需填=、>、<等比较符号）。

（6）在 C_2^-、NO、H_2^+、He_2^+ 等分子中，存在单电子 σ 键的是_____，存在三电子 σ 键的是_____，存在单电子 π 键的是_____，存在三电子 π 键的是_____。

（7）用分子轨道表示方法写出下列分子基态时价电子组态、键级、磁性。

N_2 的价电子组态__________ ________________键级_______磁性__________。

O_2 的价电子组态________________________键级______
磁性__________。

HCl 的价电子组态________________________键级______
磁性__________。

NO 的价电子组态________________________键级______
磁性__________。

(8) 环己二烯开环反应，加热条件下是_____旋开环，己三烯光照时，应发生_____旋环合。

(9) 从反应前后键型的变化估计：

(a) $2H_2+O_2 \longrightarrow 2H_2O$ 是_____热反应，因为____________；

(b) $N_2+3H_2 \longrightarrow 2NH_3$ 是_____热反应，因为____________。

(10) 1,3,5-己三烯的环合反应，在加热条件下________环合，光照条件下________环合。

答案：(1) δ，π；(2) 小；(3) $\pi^*_{3p_x}$、$\pi^*_{3p_y}$；$\sigma^*_{3p_z}$；(4) $(0.8)^{\frac{1}{2}}\psi_A+(0.2)^{\frac{1}{2}}\psi_B$；(5) 能量相近，对称性匹配，最大重叠，>，<或<，>；(6) H_2^+，He_2^+，C_2^+，NO；(7) $N_2[(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(2\sigma_g)^2]$，键级 3，顺磁性；$O_2[(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi^*_{2p_x})^1(\pi^*_{2p_y})^1]$，键级 2，反磁性；$HCl[(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(4\sigma)^2(5\sigma)^2(2\pi)^4]$，键级 1，顺磁性；$NO[(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2(2\pi)^1]$键级 2.5，顺磁性；(8) 对，顺；(9) 放，$3\sigma+\pi \longrightarrow 4\sigma$；放，$4\sigma+2\pi \longrightarrow 6\sigma$；(10) 对旋，顺旋。

2. 选择题

(1) 通过变分法计算得到的微观体系的能量总是

A 等于真实基态能量　　B 大于真实基态能量

C 不小于真实基态能量　　D 小于真实基态能量

(2) H_2^+ 的 $\hat{H}=-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{r_a}-\frac{1}{r_b}+\frac{1}{R}$，此种形式已采用了下列哪种手段

A 波恩-奥根海默近似　　B 单电子近似

C 原子单位制　　D 中心力场近似

(3) 用紫外光照射某双原子分子，使该分子电离出一个电子，如果电子电离后该分子的核间距变短了，则表明该电子是

A 从成键 MO 上电离出的

B 从非键 MO 上电离出的

C 从反键 MO 上电离出的

D 不能断定是从哪个轨道上电离出的

(4) 两个原子的 d_{yz} 轨道以 x 轴为键轴时，形成的分子轨道为

A σ 轨道　B π 轨道　C δ 轨道　D σ-π 轨道

(5) 在 LCAO-MO 方法中，各原子轨道对分子轨道的贡献可由哪个决定

A 组合系数 C_{ij}　B C_{ij}^2　C $(C_{ij})^{\frac{1}{2}}$　D $(C_{ij})^{-\frac{1}{2}}$

(6) 下列分子的键长次序正确的是

A $OF^- > OF > OF^+$　B $OF > OF^- > OF^+$

C $OF^+ > OF > OF^-$　D $OF^- > OF^+ > OF$

(7) H_2 分子的基态态函数是

A 单重态　B 三重态　C 二重态　D 多重态

(8) 已知烯丙基阳离子的三个 π 分子轨道为 ($A=\frac{1}{2}$，$B=\frac{1}{\sqrt{2}}$)：

$$\psi_1 = A\phi_1 + B\phi_2 + A\phi_3 \quad (E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta)$$
$$\psi_2 = B\phi_1 - B\phi_3 \quad (E_2 = \alpha)$$
$$\psi_3 = A\phi_1 - B\phi_2 + A\phi_3 \quad (E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta)$$

问亲电反应发生在哪个原子位置

A 1　B 2　C 3　D 1，3　E 1，2，3

(9) 已知丁二烯的四个 π 分子轨道为

$$\psi_{\text{I}} = A\phi_1 + B\phi_2 + B\phi_3 + A\phi_4$$
$$\psi_{\text{II}} = B\phi_1 + A\phi_2 - A\phi_3 - B\phi_4$$
$$\psi_{\text{III}} = B\phi_1 - A\phi_2 - A\phi_3 + B\phi_4$$
$$\psi_{\text{IV}} = A\phi_1 - B\phi_2 + B\phi_3 - A\phi_4$$

则其第一激发态的键级 p_{12}，p_{23} 为何者（π 键级）？

A　$2AB$　　$2B^2$　　　　　　　B　$4AB$　　$2(A^2+B^2)$

C　$4AB$　　$2(B^2-A^2)$　　　　D　0　　　　$2(B^2+A^2)$

E　$2AB$　　(B^2+A^2)

(10) 下列氯化物中，哪个氯的活泼性最差

A　C_6H_5Cl　　　　　　　　B　C_2H_5Cl

C　$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl$　　　D　$C_6H_5CH_2Cl$

E　$CH_2{=}CHCl$

(11) 2,4,6-三硝基苯酚是平面分子，存在离域 π 键，它是

A　π_{12}^{16}　　B　π_{14}^{18}　　C　π_{16}^{18}　　D　π_{16}^{16}　　E　π_{16}^{20}

(12) 在 CO_2、CO 和丙酮的分子中，C—O 键键长最长的是

A　CO_2　　B　CO　　C　丙酮

(13) 已知富勒烯的三个能量最低的 π 轨道为：

$\psi_1 = 0.245\psi_1 + 0.523\psi_2 + 0.429(\psi_3+\psi_6) + 0.385(\psi_4+\psi_5)$

$\psi_1 = 0.5(\psi_1+\psi_2) - 0.5(\psi_4+\psi_5)$

$\psi_1 = 0.602(\psi_3-\psi_6) + 0.372(\psi_4-\psi_5)$

若用亲核试剂与其反应，则反应位在

A　1　　B　2　　C　3，6　　D　4，5　　E　都可能

(14) 下列各对物种中，互为等电子体的为

A　NO 和 N_2　　　　　　　　B　CO 与 O_2

C　CO 与 NO^+　　　　　　　　D　O_2 与 O_3

答案：(1) C；(2) A，C；(3) C；(4) C；(5) B；(6) A；(7) A；(8) B；(9) C；(10) A；(11) E；(12) C；(13) A；(14) C

3. 问答题

(1) 何谓 LACO 近似？

答：如果基函数是原子轨道，试探函数 ϕ 表示成原子轨道 ψ_i 的线性组合

$$\begin{aligned}\phi &= c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_r\psi_r \\ &= \sum_{i=1}^{r} c_i\psi_i\end{aligned}$$

则称为 LCAO 近似。求试探函数的问题变为求解参数 c_1，c_2，$\cdots c_r$。

（2）简述 $S_{1,2}$，$H_{1,1}$，$H_{1,2}$的意义。

答：$S_{1,2}$称为重叠积分，按定义

$$S_{1,2} = \int \psi_1 \psi_2 \mathrm{d}\tau = S$$

简用 S 表示。S 的数值与两个原子轨道 ψ_1 与 ψ_2 重叠程度有关，通常 $S<1$。

$H_{1,1}$称为库仑积分，又称 α 积分，按定义

$$H_{1,1} = \int \psi_1 \hat{H} \psi_1 \mathrm{d}\tau = \alpha$$

$H_{1,1}$ 近似等于原子轨道 ψ_1 的能量。

$H_{1,2}$称为交换积分或共振积分，又称 β 积分。

$$H_{1,2} = \int \psi_1 \hat{H} \psi_2 \mathrm{d}\tau = \beta$$

$H_{1,2}$在形成化学键，降低体系能量方面起重要作用，在一般情况下为负值。

（3）分析 H_2^+ 的交换积分（β 积分）$H_{1,2}$为负值的根据。

答：

$$\begin{aligned}
H_{1,2} &= \int \psi_1 \ \hat{H} \psi_2 \mathrm{d}\tau \\
&= \int \psi_1 \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} - \frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} + \frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \right] \psi_2 \mathrm{d}\tau \\
&= E_H \int \psi_1 \psi_2 \mathrm{d}\tau + \int \left(\frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 R} - \frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} \right) \psi_1 \psi_2 \mathrm{d}\tau \\
&= E_H S_{1,2} + \int \left(\frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 R} - \frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} \right) \psi_1 \psi_2 \mathrm{d}\tau \\
&= E_H S_{1,2} + K
\end{aligned}$$

可以看出因 $H_{1,2}$与氢原子的基态能量 E_H 有关，还与 ψ_1、ψ_2 的重叠程度有关，因 $E_H = -13.6\mathrm{eV}$，$0<S_{1,2}<1$，所以 $E_H S_{1,2}$为负值；在 K 的积分中包含有 ψ_1 与 ψ_2 的乘积，故 K 只有在 ψ_1 与 ψ_2 的重叠区域内才不为零。在重叠区域内 $r_1<R$，所以 K 项积分为负值，所以在通常情况下 $H_{1,2}$为负值。$H_{1,2}$在形成化学键、降低体系能量

方面起重要作用。

（4）为什么轨道重叠的程度越大，体系能量降低越多？

答：由 $H_{1,2}$的表示式可以看出，β的值与氢原子 2 的基态能量 E_H、ψ_1 与 ψ_2 重叠程度 $S_{1,2}$有关。

$$H_{1,2} = \int \psi_1 \hat{H} \psi_2 \mathrm{d}\tau = E_H S_{1,2} + K = \beta$$

还有在 K 的积分中包含有 ψ_1 与 ψ_2 的乘积，只有在 ψ_1 与 ψ_2 的重叠区域才不为零，所以 ψ_1 与 ψ_2 重叠的程度越大，$E_H S_{1,2}$和 K 的绝对值越大，相应的 β的绝对值也越大，故体系的能量降低越多。

（5）画出 H_2^+ 的 E_{I}-R 曲线，标出 D_e、R_e 及其有关名称。

答：图 4-7 E_{I} 表示成键轨道的能量，R 是核间距，D_e 是计算得到的平衡离解能，R_e 是计算得到的平衡核间距。

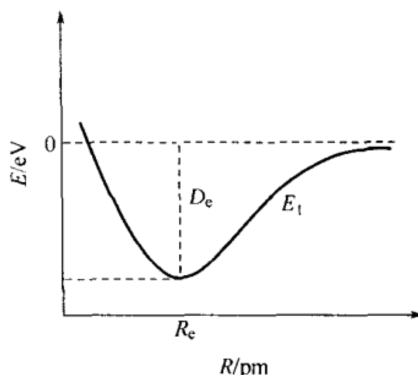


图 4-7　H_2^+ 的 E_{I}-R 曲线

（6）简述原子轨道有效地形成分子轨道的条件（又叫成键三原则）。

答：（a）对称性匹配原则。要使原子轨道发生重叠，组成分子轨道，即 $S_{1,2} = \int \psi_1 \psi_2 \mathrm{d}\tau > 0$，要求原子轨道对称性相同。如果原子轨道的对称性不同，则重叠积分 $S_{1,2} = 0$，就不能有效地组成分子轨道。

（b）最大重叠原则。交换积分的 $|\beta|$ 值越大，即 β 值负得越多，则形成较强的化学键。而 $|\beta|$ 值的大小和原子轨道 ψ_1、ψ_2 的重叠程度密切相关，可以近似表示为

$$\beta = \int \psi_1 \hat{H} \psi_2 \mathrm{d}\tau \approx E_{\mathrm{H}} \beta$$

由上式可以看出，若重叠积分 S 越大，则 $|\beta|$ 值也越大，这就是轨道最大重叠原则。能否满足最大重叠原则取决于两个因素：一个是

合适的核间距，以保证有较大的重叠区域；二是两原子轨道必须按轨道瓣伸展的方向重叠。

(c) 能量相近原则。当两原子轨道的能量相差很大时，不能有效地形成分子轨道，只有能量相近的原子轨道，才能有效地构成分子轨道，而且两原子轨道能量越接近，所形成的分子轨道能量越低，这就叫能量相近原则。

在上述成键三原则中，只有满足对称性匹配原则才能发生有效重叠，才能有效地形成分子轨道，因此对称性匹配原则是能否形成分子轨道的重要判据，在三原则中是首要的。

(7) 说明氟分子特别活泼的原因。

答：氟分子的电子组态为

$$F_2[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^2(\pi_{2p_y}^*)^2]$$

可以看出外层分子轨道中都填满电子，由于成键作用与反键作用相抵消，所以实际上成键的只有一对 σ_{2p_z} 电子，只形成一个 σ 键。实验测得其键能比碳碳单键（C—C）键能小得多，这可能与氟分子具有较强的反键效应有关，所以净余的单键键能比一般单键键能要低。由于氟分子键很弱，所以氟和其他原子化合，形成离子键或共价键都较强，因此氟分子特别活泼。

(8) 氮分子的电子组态早期曾写成 $N_2[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2]$，指出此种写法的不正确之处，写出正确电子组态，说明其正确性。

答：从早期写法可以看出，成键轨道有 $(\sigma_{2p_z})^2$，$(\pi_{2p_x})^2$，$(\pi_{2p_y})^2$，解释了 N≡N 的三重键的结构。但是它与光电子能谱的数据不符。根据光电子能谱分析，电子占据最高能量轨道是 σ 型，次高轨道才是 π 型。而且也不能解释氮分子的特殊稳定性以及 N_2 作为配体多为端基配位的原因。这是因为早期电子组态的写法，忽略了对称性相同和能量比较接近的分子轨道之间的相互作用。考虑这种类型分子轨道之间的作用，氮分子较正确的电子组态写法为

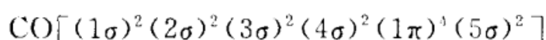
$$N_2[(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2]$$

可以看出最高占据轨道是 $3\sigma_g$，是 σ 型，次高占据轨道是 $1\pi_u$，是 π

型，同光电子能谱的结果是一致的；通过计算得出 $3\sigma_g$、$2\sigma_u$ 电子的几率密度主要集中在核的外侧，形成孤对电子，所以 N_2 多以端基配位，$3\sigma_g$、$2\sigma_u$ 分别具有弱成键和弱反键的性质。成键的轨道是 $(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^4$，相当于一个 σ 键，两个 π 键，由于这三个成键轨道能量都很低，所以 N_2 的三重键特别稳定。

（9）为什么 CO 分子用 C 端原子配位？

答：CO 的电子组态为



$$CO[(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2]$$

计算结果给出 3σ、4σ、1π 上的电荷密度中心都不同程度地偏向氧，然而最外层 5σ 上的电荷密度中心却偏向碳，但总的电荷密度中心偏移不大。它以 5σ 电子与金属原子或离子配位形成端基配合物。

（10）什么是 π 电子近似？

答：在平面型的共轭分子中，假设 π 电子可以从各原子实（核和内层电子）与 σ 电子所构成的分子骨架（或分子实）中分离出来，单独处理。称这种把 σ 电子与 π 电子分别处理的近似方法为 σ-π 分离近似，也叫做 π 电子近似。

（11）结合丁二烯分子说明基态 π 电子总能量、离域 π 键键能、离域能。

答：基态 π 电子总能量：成键分子轨道上 π 电子能量总和用 E 表示。对于丁二烯来说，有

$$E=2E_{\mathrm{I}}+2E_{\mathrm{II}}=4\alpha+4.472\beta$$

离域 π 键键能，用 E_π 表示。它应为参与组成分子轨道的原子轨道上电子的能量与全部离域 π 键分子轨道上电子能量的差值。对于丁二烯来说，有

$$E_\pi=4\alpha-(2E_{\mathrm{I}}+2E_{\mathrm{II}})=4\alpha-(4\alpha+4.472\beta)=-4.472\beta$$

离域能，用 E_D 表示。由于电子离域化，使体系总能量下降，下降的能量称为离域能。对于丁二烯分子来说，等于 2 个乙烯小 π 键能与丁二烯离域 π 键能之差。

$$E_D=2E_{小\pi}-E_\pi=(-4\beta)-(-4.472\beta)=0.472\beta$$

（12）写出一个键级等于$\frac{3}{2}$的双原子分子或离子。

答：O_2^- 价电子组态 $O_2^-[(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^2(\pi_{2p_y}^*)^1]$

（13）用分子轨道理论写出 N_2^+、O_2^+ 和 F_2^+ 的电子组态、键级，并预测能否稳定存在；它们的键长与其中性分子相对大小如何？

答：$N_2^+[(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^1]$，键级=2.5，能稳定存在，$r_{N_2^+}>r_{N_2}$

$O_2^+[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^1(\pi_{2p_y}^*)^0]$，键级=2.5，能稳定存在，$r_{O_2^+}<r_{O_2}$

$F_2^+[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^2(\pi_{2p_y}^*)^1]$，键级=1.5，能稳定存在，$r_{F_2^+}<r_{F_2}$

（14）用 MO 理论说明 H_2^+ 的键长比 H_2 长，而 O_2^+ 的键长比 O_2 短的原因。

答：H_2^+ 比 H_2 在成键轨道（σ_{1s}）上少一个电子，H_2^+ 的键级为 0.5，H_2 的键级为 1。

O_2^+ 比 O_2 在反键轨道（π_{2p}^*）上少一个电子，O_2^+ 的键级为 2.5；O_2 的键级为 2.0。

（15）试述简单分子轨道理论和价键理论对基态 H_2 分子轨道部分态函数的表达式，说明它们间的主要差别。

答：$\psi_{MO}=\frac{1}{(2+2S)^{\frac{1}{2}}}[\psi_a(1)+\psi_b(1)][\psi_a(2)+\psi_b(2)]$

$$\psi_{VB}=\frac{1}{(2+2S^2)^{\frac{1}{2}}}[\psi_a(1)\psi_b(2)+\psi_a(2)\psi_b(1)]$$

简单分子轨道理论将电子（1）和（2）安放在分子轨道 $\psi_a+\psi_b$ 上，分子轨道是基函数；价键理论将电子（1）和（2）安放在原子轨道 ψ_a 和 ψ_b 上，原子轨道是基函数。

ψ_{MO}中包含共价项和离子项（各占 50%），ψ_{VB} 中只包含共价项。

（16）CO 是一个极性较小的分子还是极性较大的分子？其偶

极矩的方向如何？为什么？

答：CO是一个极性较小的分子，偶极距方向由氧原子指向碳原子。

CO是三重键分子，其3σ、4σ和1π上的电荷密度中心都不同程度地偏向氧，而最外层5σ上的电荷密度中心却偏向于碳，使总的电荷密度中心偏移不大，因而CO分子的偶极矩很小。

(17) OH的第一电离能是13.2eV，HF的第一电离能是16.05eV，它们的差值几乎与O原子和F原子2p轨道的价轨道电离能之间的差值相同。请用分子轨道理论解释这个结果。

答：OH的HOMO是1π轨道。这是个非键轨道，基本上是O原子的2p轨道。因此，OH的第一电离能与O原子的2p轨道的电离能非常接近。

HF的结构与OH类似，它的HOMO是1π轨道，也是个非键轨道，基本上是F的2p轨道。因此，HF的第一电离能与F原子2p轨道的电离能非常接近。

4. 计算题

(1) 用HMO法处理环戊二烯基负离子，其久期方程的解$x=-2$，-0.618，-0.618，1.618，1.618。

求：(a) π_5^6键能；

(b) 离域能。

解：

$$E_{\rm I}=\alpha+2\beta$$
$$E_{\rm II}=E_{\rm III}=\alpha+0.618\beta$$
$$E_{\rm IV}=E_{\rm V}=\alpha-1.618\beta$$

(a)
$$\begin{aligned}E_\pi&=6\alpha-(2E_{\rm I}+2E_{\rm II}+2E_{\rm III})\\&=6\alpha-(6\alpha+4\beta+1.236\beta+1.236\beta)\\&=-6.472\beta\end{aligned}$$

(b)
$$\begin{aligned}E_{\rm D}&=2E_{小\pi}-E_\pi\\&=(-4\beta)-(-6.472\beta)\\&=2.472\beta\end{aligned}$$

（2）利用分子的对称性，用 HMO 法求环丁二烯 C_4H_4 的 π 分子轨道和能级，再求其离域能，由此预测：

（a）该分子的稳定性如何？（b）该分子的基态是三重态还是单态？

解： $\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + C_4\psi_4$

其久期方程为

$$\begin{bmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix} = 0 \qquad x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

若使该方程有非零解，需系数行列式等于零，即

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

解此行列式得

$$x\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

$$x(x^3 - 2x) - x^2 - x^2 = 0$$

$$x^4 - 4x^2 = 0$$

$$x_1 = -2，\ x_2 = x_3 = 0，\ x_4 = 2$$

将 x 代入 $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$，则

$$E_{\mathrm{I}} = \alpha + 2\beta$$

$$E_{\mathrm{II}} = E_{\mathrm{III}} = \alpha$$

$$E_{\mathrm{IV}} = \alpha - 2\beta$$

将 $x_1 = -2$ 代入久期方程得 $C_1 = C_2 = C_3 = C_4$

由归一化条件 $C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1$，得

$$C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = \frac{1}{2}$$

所以态函数 $\psi=\frac{1}{2}\psi_1+\frac{1}{2}\psi_2+\frac{1}{2}\psi_3+\frac{1}{2}\psi_4$

将 $x_2=x_3=0$ 代入久期方程得 $C_1=-C_3$，$C_2=-C_4$

考虑分子具有对称面，若分子是镜面对称的，则有

$$C_1=C_2,\ C_3=C_4$$

结合归一化条件得 $C_1=C_2=\frac{1}{2}$，$C_3=C_4=-\frac{1}{2}$

所以态函数 $\psi=\frac{1}{2}\psi_1+\frac{1}{2}\psi_2-\frac{1}{2}\psi_3-\frac{1}{2}\psi_4$

若分子是镜面反对称的，则有

$$C_1=-C_2,\ C_3=-C_4$$

结合归一化条件得 $C_1=C_4=\frac{1}{2}$，$C_2=C_3=-\frac{1}{2}$

所以 $\psi=\frac{1}{2}\psi_1-\frac{1}{2}\psi_2-\frac{1}{2}\psi_3+\frac{1}{2}\psi_4$

将 $x_1=2$ 代入久期方程得

$$C_1=C_3=-C_2=-C_4$$

结合归一化条件得

$$C_1=C_3=\frac{1}{2},\ C_2=C_4=-\frac{1}{2}$$

态函数 $\psi=\frac{1}{2}\psi_1-\frac{1}{2}\psi_2+\frac{1}{2}\psi_3-\frac{1}{2}\psi_4$

环丁二烯分子的大 π 键分子轨道和能量为

$$\begin{cases}\psi_{\mathrm{I}}=\frac{1}{2}\psi_1+\frac{1}{2}\psi_2+\frac{1}{2}\psi_3+\frac{1}{2}\psi_4 & E_{\mathrm{I}}=\alpha+2\beta \quad \uparrow\downarrow\\ \psi_{\mathrm{II}}=\frac{1}{2}\psi_1+\frac{1}{2}\psi_2-\frac{1}{2}\psi_3-\frac{1}{2}\psi_4 & E_{\mathrm{II}}=\alpha \quad \uparrow\\ \psi_{\mathrm{III}}=\frac{1}{2}\psi_1-\frac{1}{2}\psi_2-\frac{1}{2}\psi_3+\frac{1}{2}\psi_4 & E_{\mathrm{III}}=\alpha \quad \uparrow\\ \psi_{\mathrm{IV}}=\frac{1}{2}\psi_1-\frac{1}{2}\psi_2+\frac{1}{2}\psi_3-\frac{1}{2}\psi_4 & E_{\mathrm{IV}}=\alpha-2\beta\end{cases}$$

离域能 $E_{\mathrm{D}}=2E_{小\pi}-E_{\pi}=(-4\beta)-(-4\beta)=0$

由于离域能为零，基态为双自由基，稳定性差，基态为三

重态。

(3) 在用 HMO 法计算共轭分子各碳原子的自由价时都以三次甲基甲烷自由基中心碳原子的总键级 4.732 为最大成键度。现发现双自由基$H\dot{C}=C=\dot{C}H$中心碳原子的成键度更大，请用 HMO 法计算之。

解：$H\dot{C}=C=\dot{C}H$中两个小 π 键彼此垂直，即

z 方向上 $\dot{C}-C=C$，存在 π_3^3；y 方向上 $C=C-\dot{C}$，也存在 π_3^3，分子中有两个垂直的 π_3^3。

(a) 对每一个 π_3^3，$E_{\text{I}}=\alpha+\sqrt{2}\beta$，$E_{\text{II}}=\alpha$，$E_{\text{III}}=\alpha-\sqrt{2}\beta$；

(b) 分子总离域能为 $E_D=1.656\beta$；

(c) 对每一个 π_3^3 有
$$\begin{cases}\psi_{\text{I}}=\dfrac{1}{2}\psi_1+\dfrac{\sqrt{2}}{2}\psi_2+\dfrac{1}{2}\psi_3\\ \psi_{\text{II}}=\dfrac{\sqrt{2}}{2}\psi_1-\dfrac{\sqrt{2}}{2}\psi_3\\ \psi_{\text{III}}=\dfrac{1}{2}\psi_1-\dfrac{\sqrt{2}}{2}\psi_2+\dfrac{1}{2}\psi_3\end{cases}$$

(d) 分子总的 π 键键级

z 方向：$p_{12}=p_{23}=2\times\dfrac{1}{2}\times\dfrac{\sqrt{2}}{2}=\dfrac{\sqrt{2}}{2}$

同理 y 方向得 $p'_{12}=p'_{23}=\dfrac{\sqrt{2}}{2}$

再考虑两个 σ 键键级得

$$p_{12}=2+4\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)=4.828>4.732$$

第五章

价键理论

价键理论（VB）是对共价键认识提出较早的理论。它是海特勒（Heitler）和伦敦（London）于1927年应用量子力学方法成功处理 H_2 结构的基础上发展起来的。

价键理论强调的是原子间的成键作用，对共价键给出一个简单清晰的图像。突出对分子几何结构的认识。应用杂化轨道理论、价电子对互斥理论，能较好地解释分子的几何构型和成键的方向性。但是，由于VB理论计算上的困难，以及对有些实验解释不如分子轨道（MO）理论清楚，因此目前在化学键理论中地位不如MO理论。但是VB理论的一些概念，至今仍被广泛地使用着。近年来由于计算机的发展为VB理论的复杂计算提供了方便，故VB理论仍在继续发展中。

一、本章要点

① 海特勒-伦敦对 H_2 的处理。这一处理结果构成价键理论的基础。它采用氢原子核a的原子轨道 ψ_a 与氢原子核b的原子轨道 ψ_b 之积 $\psi_a\psi_b$ 的线性组合，作为氢分子的近似态函数

$$\psi(1,2)=C_1\psi_a(1)\psi_b(2)+C_2\psi_a(2)\psi_b(1) \tag{5-1}$$

显然，$\psi(1,2)$ 是一个双电子态函数，可以看出海特勒-伦敦处理氢分子结构一开始就把注意力集中到电子对上。

② 价键理论要点。

③ 杂化轨道理论是以量子力学基本原理为基础的理论。它主要用于解释分子的几何构型和成键的方向性。

④ 价电子对互斥理论。根据电子对的排斥作用来解释分子的

几何构型，它是经验的定性理论，与杂化轨道理论互为补充。

⑤ 价键理论与分子轨道理论比较。

二、重要概念

H_2 的轨道态函数，完全态函数，共价键成键的饱和性，成键的方向性，杂化，杂化轨道，sp 杂化，spd 杂化，等性杂化，不等性杂化，价电子对，键对，孤对。

三、基本内容

1. 海特勒-伦敦处理氢分子的结果

（1）处理的主要方法与结果　海特勒-伦敦处理 H_2 的模型是从两个氢原子着手。它是含有两个核、两个电子的体系。氢分子的坐标如图 5-1 所示，采用波恩-奥根海默近似，其势能 V 为

$$V=\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{1}{r_{a,1}}-\frac{1}{r_{a,2}}-\frac{1}{r_{b,1}}-\frac{1}{r_{b,2}}+\frac{1}{r_{1,2}}+\frac{1}{R}\right) \qquad (5\text{-}2)$$

哈密顿算符为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)+V \qquad (5\text{-}3)$$

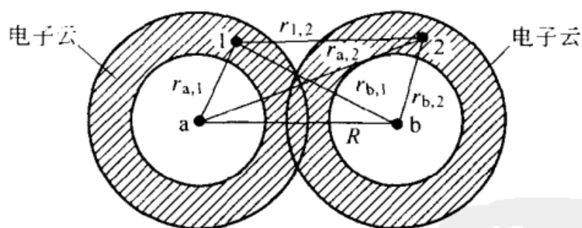


图 5-1　氢分子的坐标

薛定谔方程为

$$\hat{H}\psi=E\psi \qquad (5\text{-}4)$$

$$\psi=\psi(x_1,y_1,z_1;x_2,y_2,z_2) \qquad (5\text{-}5)$$

从式（5-2）可以看出，对于氢分子，尽管只有两个电子，它的势能表达式已经够复杂了，严格求解很困难，今采用变分法近似求解。

采用 $\psi(1,2)$ 作为氢分子近似态函数。它是氢原子核 a 的原子轨道 ψ_a 与氢原子核 b 的原子轨道 ψ_b 之积 $\psi_a\psi_b$ 的线性组合

$$\psi(1,2)=C_1\psi_1+C_2\psi_2$$
$$=C_1\psi_a(1)\psi_b(2)+C_2\psi_a(2)\psi_b(1) \tag{5-6}$$

式中

$$\psi_1=\psi_a(1)\psi_b(2),\ \psi_2=\psi_a(2)\psi_b(1)$$

式（5-6）中 $\psi_a\psi_b$ 包含两个电子，因此式（5-6）表示的近似态函数 ψ 是一个双电子态函数。这个近似态函数建立的过程，就表示出电子配对的特点，所以海特勒-伦敦处理氢分子结构，一开始就把注意力集中到电子对上。

用类似氢分子离子的求解方法，得到氢分子体系的近似能量 E_{I} 和 E_{II} 以及氢分子轨道态函数 ψ_{I} 和 ψ_{II}。

$$E_{\text{I}}=\frac{H_{1,1}+H_{1,2}}{1+S_{1,2}} \tag{5-7}$$

$$E_{\text{II}}=\frac{H_{1,1}-H_{1,2}}{1-S_{1,2}} \tag{5-8}$$

$$\psi_{\text{I}}=\frac{1}{\sqrt{2+2S_{1,2}}}[\psi_a(1)\psi_b(2)+\psi_a(2)\psi_b(1)] \tag{5-9}$$

$$\psi_{\text{II}}=\frac{1}{\sqrt{2-2S_{1,2}}}[\psi_a(1)\psi_b(2)-\psi_a(2)\psi_b(1)] \tag{5-10}$$

式中

$$S_{1,2}=\int\psi_1\psi_2\,\mathrm{d}\tau \tag{5-11}$$

$$H_{1,1}=\int\psi_1\hat{H}\psi_1\,\mathrm{d}\tau \tag{5-12}$$

$$H_{1,2}=\int\psi_1\hat{H}\psi_2\,\mathrm{d}\tau \tag{5-13}$$

积分项 $S_{1,2}$ 也称为重叠积分。由于近似函数取法的不同，其计算结果不同于用变分法解氢分子离子的对应项 S。还由于哈密顿算符的表示式不同，$H_{1,1}$ 与 $H_{1,2}$ 同用变分法解氢分子离子对应项的物理意义也不相同。

由于 E_{I} 比两个无相互作用的氢原子的能量（$2E_{\mathrm{H}}$）要低，所以相应的态函数 ψ_{I} 称为氢分子基态函数，E_{II} 比 $2E_{\mathrm{H}}$ 要高，所以 ψ_{II} 称为氢分子的激发态函数。已知氢分子含有两个电子，所以 ψ_{I} 和 ψ_{II} 是双电子函数。

（2）氢分子的完全态函数　应该包含电子的轨道态函数与自旋态函数。根据泡利原理，含有两个或两个以上的电子体系，其完全态函数在交换任意两个电子坐标以后，必须是反对称的。由式（5-9）、式（5-10）看出，ψ_{I} 是对称轨道态函数，ψ_{II} 是反对称轨道态函数。因此，为了构成氢分子的完全态函数，ψ_{I} 引入的自旋态函数必须是反对称的，ψ_{II} 引入的自旋态函数必须是对称的。这样结合的结果，得到四种完全态函数。

$$\psi_{\mathrm{I}}=\frac{1}{\sqrt{2+2S_{1,2}}}[\psi_{a}(1)\psi_{b}(2)+\psi_{a}(2)\psi_{b}(1)][\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]$$

$$\psi_{\mathrm{II}}=\frac{1}{\sqrt{2-2S_{1,2}}}[\psi_{a}(1)\psi_{b}(2)-\psi_{a}(2)\psi_{b}(1)]\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\psi_{\mathrm{III}}=\frac{1}{\sqrt{2-2S_{1,2}}}[\psi_{a}(1)\psi_{b}(2)-\psi_{a}(2)\psi_{b}(1)]\beta(1)\beta(2)$$

$$\psi_{\mathrm{IV}}=\frac{1}{\sqrt{2-2S_{1,2}}}[\psi_{a}(1)\psi_{b}(2)-\psi_{a}(2)\psi_{b}(1)][\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)]$$

完全态函数 ψ_{I} 对应能量 E_{I} 的状态，体系能量最低，两个氢原子能够形成稳定的分子，原子间形成较强的化学键，因此称 ψ_{I} 态为稳定态或吸引态。若忽略自旋-轨道相互作用，ψ_{II}、ψ_{III}、ψ_{IV} 这三个态函数对应相同的能量 E_{II}，体系的能量高，不能形成稳定的分子，因此称 ψ_{II}、ψ_{III}、ψ_{IV} 态为非稳定态或推斥态。

2. 价键理论的要点

（1）两原子价层原子轨道具有自旋相反的未配对电子相互配对形成共价键　若各有一个未配对电子则形成共价单键；若各有两个或三个未配对电子，则两两配对形成共价双键或三键；若原子 A 有 n 个未配对电子，原子 B 只有一个未配对电子，可形成 AB_n 型分子。

(2) 共价键具有饱和性　已配对的电子不能再与另外的电子配对。

(3) 共价键具有方向性　电子配对的选择，以满足轨道最大重叠条件为判据，只有两个原子轨道沿角度分布的最大值方向重叠，才能形成较强的共价键，这是共价键具有方向性的原因。

3. 杂化轨道理论

杂化轨道概念由鲍林（Pauling）和斯莱脱（Slater）于 1931 年提出来的，杂化轨道理论是价键理论的一部分，它主要用于解释分子的几何构型与成键的方向性。

杂化轨道理论是以量子力学基本原理为基础的理论。

(1) 杂化理论要点

① 杂化轨道概念。在原子形成分子的过程中，使得同一原子能量相同或相近的几个原子轨道相互混合，产生成键更强的一组新的原子轨道，称为杂化轨道，原子轨道混合的过程叫做杂化。

② 杂化前后轨道数目守恒。

③ 杂化轨道满足正交归一化条件。

④ 杂化轨道成键能力增强。

⑤ 杂化轨道间的夹角计算方法如下：

如果 ψ_k 和 ψ_l 为两个 s-p 杂化轨道，α_k 和 α_l 分别为它们所含的 s 成分，则 ψ_k 和 ψ_l 两杂化轨道间的夹角的余弦公式为

$$\cos\theta_{kl} = -\frac{\sqrt{\alpha_k \alpha_l}}{\sqrt{(1-\alpha_k)(1-\alpha_l)}} \tag{5-14}$$

如果 $\alpha_k \neq \alpha_l$，称 ψ_k 和 ψ_l 为不等性杂化轨道。由上式计算其夹角 θ_{kl}，若 $\alpha_k = \alpha_l = \alpha$，称 ψ_k 和 ψ_l 为等性杂化轨道，则余弦公式可简化为

$$\cos\theta = -\frac{\alpha}{1-\alpha} = -\frac{\alpha}{\beta} \tag{5-15}$$

式中，α 和 β 分别为等性杂化轨道中的 s 和 p 成分。

(2) 杂化类型

① 等性杂化。由原子轨道线性组合得到一组杂化轨道是等价的，则称为等性杂化。等性杂化轨道的主要类型与几何构型如下：

a. sp 杂化，直线形。

b. sp^2 杂化，正三角形。

c. sp^3 杂化，正四面体形。

d. dsp^2 杂化，平面正方形。

e. dsp^3 杂化，三角双锥体形。

f. d^2sp^3 杂化，正八面体形。

② 不等性杂化。中心离子或原子含有孤对电子，且各杂化轨道中所含有的参与杂化轨道的某一成分不完全相同，这种杂化叫不等性杂化。

对于不等性杂化，其键角由实验测定，再据此值计算出杂化轨道中 s 和 p 等轨道的成分。现以 NH_3 为例来说明。

氨分子的中心原子为 N，它的电子组态为 $1s^22s^22p^3$，有 5 个价电子，可按不等性 sp^3 杂化进行解释，见图 5-2。从图中看出有三个杂化轨道能量相同，含有 s 成分相同各为 α，每个轨道占有一个电子；另一杂化轨道能量较低，含有 s 成分为 $(1-3\alpha)$，占有一对电子。根据 NH_3 的实测键角 107°，计算出 $\alpha=0.226$。

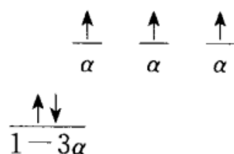


图 5-2　氮原子的不等性杂化状态

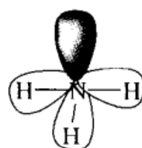


图 5-3　NH_3 的立体结构式

N 原子有三个半充满的杂化轨道，可与三个 H 原子化合成 NH_3 分子，见图 5-3。另外有一个杂化轨道由孤对电子占据，不参与成键作用，受到核的吸引较强，所以电子云密集于原子核周围，因而含有较多的 s 成分，而其余的三个杂化轨道含有较多的 p 成分。这就使得键角从 109°28′（等性 sp^3 杂化键角）变成 107°（不等性 sp^3 杂化键角）。

4. 价电子对互斥理论

(1) 价电子对互斥理论（VSEPR）的基本内容　价电子对互斥理论是由西奇威克（Sidgwick）和鲍威尔（Powell）于 1940 年提

出来的。可以看成是价键理论的一部分。按照 VSEPR 理论，分子的几何构型由中心离子或原子周围的价电子对的数目决定。价电子对包括成键电子对［简称键对（BP）］和孤对电子［简称孤对（LP）］。各价电子对之间存在排斥作用，要求价电子对之间尽量远离，以使排斥作用能最小，这时价电子对的空间排布决定着分子的构型。应用这个理论能够简明、直观地解释各类多原子小分子的几何构型。

VSEPR 理论是经验、定性的理论。它与杂化轨道理论互为补充。而杂化轨道理论是以量子力学原理为基础的理论，并能给出某些定量的结果（如计算键角）。

（2）VSEPR 判断分子几何构型的规则

① 为使价电子对排斥能最小，中心离子或原子若有二、三、四、五和六个价电子对时，应尽可能远距离地排列，分别为直线、平面三角形、四面体形、三角双锥形和八面体形。

② 对于具有双键或三键的分子，假设每一个重键是一个 BP。由于重键实际上是由两对或三对电子构成，因此重键 BP 的排斥作用大于单键 BP。例如乙烯分子（$CH_2=CH_2$），每个碳原子的电对数为 3，由于双键 BP 排斥作用大于单键 BP，所以 C=C—BP 对 C—H—BP 的排斥作用大于 C—H—BP 彼此间的排斥作用，因此实测∠HCH 为 117°，小于 120°。

③ 键对由于受两个成键原子核吸引，比较集中在键轴的位置，LP 只受一个核的吸引，因此 LP 受到的束缚较小，比 BP 铺展得宽，电子云占据较大空间，从而对相邻电对产生较大的排斥作用。现将电对排斥次序排列如下：

$$LP/LP > LP/BP > BP/BP$$

5. 价键理论与分子轨道理论的比较

价键理论与分子轨道理论是现代共价键理论中两个重要的理论。现以处理 H_2 为例，对这两个理论进行初步比较。

（1）变分函数的选择　两个理论对 H_2 的数学处理都采用变分法。

价键理论（VB）选择两个原子轨道之积的线性组合，作为 H_2

分子的变分函数

$$\psi(1,2)=C_1\psi_a(1)\psi_b(2)+C_2\psi_a(2)\psi_b(1)$$

分子轨道理论（MO），由原子轨道线性组合作为分子轨道的变分函数

$$\psi_1=C_1\psi_a(1)+C_2\psi_b(1),\quad \psi_2=C_1\psi_a(2)+C_2\psi_b(2)$$

然后再由两个单电子态函数（分子轨道）ψ_1 与 ψ_2 之积构成 H_2 的态函数 $\psi(1,2)$

$$\psi(1,2)=\psi_1\psi_2 \tag{5-16}$$

（2）电子填入方式　VB 法把电子填入原子轨道，再考虑构成分子态函数，而 MO 法把电子填入分子轨道中。

以上两点是 VB 与 MO 理论的根本区别，由此造成两种理论有以下不同：

① 共价键的图像不同。由式（5-1）看出，$\psi(1,2)$ 表示为 $\psi_a\psi_b$ 之积的线性组合，它表示核 a 的原子轨道与核 b 的原子轨道之积，包含两个电子。因而 $\psi(1,2)$ 是一个双电子函数。这个近似态函数建立的过程，就表现出电子配对的特点，由电子配对成键，所以 VB 理论有清晰的成键图像。

MO 理论将分子作为一个整体，认为分子是由电子在原子核及其余电子组成的势场中运动组成。

② 轨道态函数不同。两种理论的基态轨道态函数分别为

$$\psi_{VB}(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2+2S^2}}[\psi_a(1)\psi_b(2)+\psi_a(2)\psi_b(1)]$$ [1]

$$\begin{aligned}\psi_{MO}(1,2)&=\frac{1}{2+2S}[\psi_a(1)+\psi_b(1)][\psi_a(2)+\psi_b(2)]\\&=\frac{1}{2+2S}[\psi_a(1)\psi_b(2)+\psi_a(2)\psi_b(1)+\psi_a(1)\psi_a(2)\\&\quad+\psi_b(1)\psi_b(2)]\end{aligned}$$

式中，$S=S_{ab}=\int\psi_a\psi_b\mathrm{d}\tau$

[1] 由式(5-11)知，$S_{1,2}=\int\psi_1\psi_2\mathrm{d}\tau=\int\psi_a(1)\psi_b(2)\mathrm{d}\tau_1\int\psi_a(2)\psi_b(1)\mathrm{d}\tau_2$
$=S_{ab}^2=S^2$

比较 $\psi_{VB}(1,2)$ 与 $\psi_{MO}(1,2)$ 可以看出，若不计归一化系数的差异，$\psi_{MO}(1,2)$ 包含 $\psi_{VB}(1,2)$，多出以下两项

$$\psi_a(1)\psi_a(2)+\psi_b(1)\psi_b(2)$$

$\psi_a(1)\psi_a(2)$ 表明电子 1 与 2 同时出现在核 a 周围，$\psi_b(1)$ $\psi_b(2)$ 表明电子 1 与 2 同时出现在核 b 周围，这种可能性是存在的，不过几率小些。VB 理论不考虑这两项看来是不全面的。

③ 电子的几率密度不同。VB 理论所得 H_2 分子基态的几率密度为

$$\rho_{VB}=\frac{1}{1+S^2}[\psi_a^2+\psi_b^2+2S\psi_a\psi_b] \tag{5-17}$$

MO 理论所得 H_2 分子基态的几率密度为

$$\rho_{MO}=\frac{1}{1+S}[\psi_a^2+\psi_b^2+2\psi_a\psi_b] \tag{5-18}$$

两者均表明电子云在核间密集，这是共同点。由于 $S<1$，所以 $\rho_{MO}>\rho_{VB}$，这表明 MO 理论计算核间的电子几率密度大于 VB 理论计算的结果，因而引起排斥能增大，使得 MO 理论算得的 $E(H_2)$ 偏高，据此求得的 H_2 分子的解离能就偏低。

四、习题解答

5-1 指出下列每种分子的中心原子价轨道的杂化类型。

(a) CS_2；(b) SO_3；(c) BF_3；(d) CBr_4；(e) SiH_4；(f) SeF_6；(g) SiF_5^-；(h) AlF_6^{3-}；(i) PF_4^+；(j) IF_6^+；(k) NO_2^+；(l) NO_3^-

解：(a) 碳原子的价轨道是 $2s^22p^2$，采用 sp 杂化，分子成直线形。

(b) 硫原子的价轨道为 $3s^23p^4$，采用 sp^2 杂化成平面三角形。

(c) 硼原子的价轨道为 $2s^22p^1$，采用 sp^2 杂化成平面三角形。

(d) 碳原子的价轨道是 $2s^22p^2$，采用 sp^3 杂化成正四面体形。

(e) 硅原子的价轨道是 $3s^23p^2$，采用 sp^3 杂化成正四面体形。

(f) 硒原子的价轨道是 $4s^24p^4$，采用 sp^3d^2 杂化成正八面体形。

(g) 硅原子的价轨道是 $3s^23p^2$，采用 sp^3d 杂化成三角双锥形。

(h) 铝原子的价轨道是 $3s^23p^1$，采用 sp^3d^2 杂化成正八面体形。

(i) 磷原子的价轨道是 $3s^2 3p^3$，采用 sp^3 杂化成正四面体形。

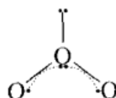
(j) 碘原子的价轨道 $5s^2 5p^5$，采用 $sp^3 d^2$ 杂化成正八面体形。

(k) 氮原子的价轨道是 $2s^2 2p^3$，采用 sp 杂化成直线形，离子结构式为 $O{=}N^+{=}O$

(l) 氮原子的价轨道是 $2s^2 2p^3$，采用 sp^2 杂化成平面三角形。

5-2 臭氧分子（O_3）具有 116.8°的键角，分别用杂化轨道理论、价电子对互斥理论来解释。

解：臭氧分子的结构式为



中心氧原子的价电子轨道为 $2s^2 2p^4$，采用不等性 sp^2 杂化，其中一个杂化轨道为孤对电子占据，其余两个杂化轨道各有一个电子，同被一个电子占据的 O 原子的 p_z 轨道形成两个 σ 键。中心氧原子被两个电子占据的 p_x 轨道同两端氧原子各占一个电子的 p_x 轨道形成 Π_3^4 键，氧氧双键（ O═O ）键级为 1.5，臭氧分子不存在单电子，为抗磁性物质，这同实验结果相符合。由于是不等性杂化，键角小于 120°为 116.8°，成平面三角形。

由上图看出中心氧原子具有一个孤对，两个键对，为平面三角形，由于 LP/BP＞BP/BP，所以键角小于 120°为 116.8°。

5-3 用 VSEPR 理论推测 XeF_4、XeO_3、XeF_2、XeO_2F_2 分子的形状。

解：中心氙原子的价电子轨道为 $5s^2 5p^6$。XeF_4 分子有两个孤对，四个键对，共六个电对，为平面四方形。

XeO_3 分子有一个孤对，三个键对，共四个电对，分子是三角锥形。

XeF_2 分子有三个孤对，两个键对，共五个电对，三个孤对进入赤道位置，分子是直线形。

XeO_2F_2 分子有一个孤对，四个键对，共五个电对，分子为跷跷板形。

5-4 用 VSEPR 理论简要说明 AsH_3、ClF_3 和 $SeCN^-$ 的几何构型。

解：AsH_3 分子的中心原子 As 价电子轨道为 $4s^2 4p^3$。在 AsH_3 分子中，As 有一个孤对，三个键对，共四个电对，分子是三角锥形。

ClF_3 分子的中心原子 Cl 的价电子轨道是 $3s^2 3p^5$。在 ClF_3 分子中 Cl 有两个孤对，三个键对，共五个电对，分子是 T 形。

$SeCN^-$ 分子的中心原子 C 的价电子轨道是 $2s^2 2p^2$。在 $SeCN^-$ 离子中，C 有两个键对，无孤对，共两个电对，离子是直线形。结构式为 $Se^-—C≡N$ 。

5-5 用 VSEPR 理论推测下列离子的形状。

(a) AlF_6^{3-}；(b) TlI_4^{3-}；(c) $CaBr_4^{2-}$；(d) NO_3^-；(e) NCO^-；(f) ClNO；(g) $SnCl_4$；(h) $SnCl_6^{2-}$。

解：(a) AlF_6^{3-}，中心原子 Al 的价电子轨道为 $3s^2 3p^1$，有六个键对，无孤对，共六个电对，为正八面体构型。

(b) TlI_4^{3-}，中心原子 Tl 的价电子轨道为 $6s^2 6p^1$，有一个孤对，四个键对，共五个电对，为跷跷板形。

(c) $CaBr_4^{2-}$，中心原子 Ca 的价电子轨道为 $4s^2$，有四个键对，无孤对，共四个电对，为四面体形。

(d) NO_3^-，中心原子 N 的价电子轨道为 $2s^2 2p^3$，有三个键对，无孤对，共三个电对，为平面三角形，结构式为 O═N(O⁻)(O)

(e) NCO^-，中心原子 C 的价电子轨道为 $2s^2 2p^2$，有两个键对，无孤对，共两个电对，为直线形，结构式为 $O^-—C≡N$ 。

(f) ClNO，中心原子 N 的价电子轨道为 $2s^2 2p^3$，有一个孤对，两个键对，共三个电对，为 V 形，结构式为 Cl—N̈═O。

(g) $SnCl_4$，中心原子 Sn 的价电子轨道为 $5s^2 5p^2$，有四个键对，无孤对，共四个电对，为正四面体构型。

(h) $SnCl_6^{2-}$，中心原子 Sn 的价电子轨道为 $5s^2 5p^2$，有六个键对，无孤对，共六个电对，为正八面体构型。

5-6 在什么情况下五配位体配合物分子采用：

(a) 三角双锥结构；(b) 跷跷板形结构；(c) T 形结构

解：(a) 无孤对电子的情况下，配合物为三角双锥构型。

(b) 有一个孤对电子的情况下，配合物为跷跷板构型。

(c) 有两个孤对电子的情况下，配合物为 T 构型。

5-7 八面体分子 AX_6 中心原子的哪几个轨道参与杂化，写出杂化轨道的线性组合。

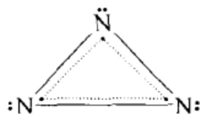
解：对于 AX_6 分子，如果 A 是过渡金属，由于 $(n-1)$d 与 ns、np 轨道的能量接近，构成 d^2sp^3 杂化。如果 A 是 p 区元素，其原子的 ns、np 及 nd 轨道能量接近，构成 sp^3d^2 杂化。

杂化轨道 ϕ 表示为

$$\phi = C_1\psi_s + C_2\psi_{p_x} + C_3\psi_{p_y} + C_4\psi_{p_z} + C_5\psi_{d_{x^2-y^2}} + C_6\psi_{d_{z^2}}$$

5-8 写出 N_3 点式结构式，用 VSEPR 理论解释该分子的构型，说明中心 N 原子采用的杂化轨道。

解：N 原子的价轨道为 $2s^22p^3$。N_3 点式结构式如下，



每个 N 原子为不等性 sp^2 杂化，有两个键对，一个孤对，为三角形构型。

5-9 氨分子∠HNH 键角为 107°，小于正四面体夹角 109°28′，试分别用杂化理论、VSEPR 理论解释。

解：(a) 用杂化轨道理论来解释。氨分子的中心原子为 N，它的价电子轨道为 $2s^22p^3$，有五个价电子，可按不等性 sp^3 杂化进行解释。有三个杂化轨道能量相同，含有 s 成分相同，各为 α，它们分别与氢原子成键；另一杂化轨道能量较低，含有 s 成分为 $1-3\alpha$，占有一对电子。因为一个杂化轨道由孤对电子占据，不参与成键作用，受到核的吸引较强，所以电子密集于原子核周围，因而它含有较多的 s 成分，而其余的三个杂化轨道含有较多的 p 成分，这就使得键角由 109°28′减为 107°。

（b）用 VSEPR 理论解释。NH_3 中心原子 N 有一个孤对，三个键对，共四个电子，分子为三角锥形，由于排斥作用，LP/BP＞BP/BP 所以∠HNH 键角小于 109°28′，为 107°。

5-10 预计下列各种分子 CO_2、NO_2、SO_2、H_2O、NO_2^+、H_3O^+ 哪些是直线形，说明理由。

解： CO_2 分子中 C 原子采用 sp 杂化与 2 个 O 原子分别形成 σ 键，还与 2 个 O 原子，形成 2 个 Π_3^4 离域 π 键，其结构式为 :Ö—C—Ö:，是直线形。

NO_2^+ 离子中 N 原子采用 sp 杂化轨道与 2 个 O 原子分别形成 σ 键，还与 2 个 O 原子形成 2 个 Π_3^4 离域 π 键，其结构式为 :Ö—N—Ö:，是直线形。

NO_2 分子中的 N 原子采用不等性 sp^2 杂化，2 个杂化轨道各与 1 个 O 原子结合，形成两个 σ 键，另 1 个杂化轨道被 N 原子的 1 个电子占据；N 原子还用 1 对电子与 2 个 O 原子形成 1 个 Π_3^4 离域 π 键，其结构式为 :Ö—Ṅ—Ö:，是三角形。

SO_2 分子中的 S 原子采用不等性 sp^2 杂化，2 个杂化轨道各与 1 个 O 原子结合，形成两个 σ 键，另一个杂化轨道被 S 原子的一对电子占据；S 原子还用一对电子与两个 O 原子形成一个 Π_3^4 离域 π 键，其结构式为 :Ö—S̈—Ö:，是三角形。

H_2O 分子中 O 原子采用不等性 sp^3 杂化，两个杂化轨道各与一个 H 原子结合，形成两个 σ 键，另外两个杂化轨道则由氧的孤对电子占据，孤对电子靠近 O，含 s 成分多，而成键的杂化轨道含 p 成分多，所以键角不是 109°28′而是 104.5°。

通过以上分析可以看出，只有 CO_2 与 NO_2^+ 为直线形构型，其他都不是直线形分子。

五、补充习题解答

1. 填空题

（1）NH_3 和 PH_3 分子键角大者为______分子。

（2）用价电子对互斥理论推断：PF_4^+ 的构型为_________中心原子采用的杂化轨道为_____；XeF_4 的构型为____________，中心原子采用的杂化轨道为_______。

（3）NF_3 和 NH_3 分子中，键角∠FNF 比∠HNH 要____，这是因为_______________________________________。

（4）写出下述分子中的中心原子的杂化方式及分子的几何构型：

$HgCl_2$ ___________；$Co(CO)_4^-$ ______ _____；

BF_3 _____________；$Ni(CN)_4^{2-}$ ____________。

（5）氯乙烯 CH_2CHCl 分子中大 π 键是_________，该分子属于_________点群。

（6）BF_3 的几何构型为____________，而 BF_4^- 的几何构型为_________，二者的 B—F 键长大小比较：BF_3 ____ BF_4^-。

（7）SF_6 分子中，S 原子以_______杂化轨道成键，分子几何构型为____________。

答案：（1）NH_3；（2）四面体形，sp^3，平面四方形，sp^2d；（3）小，F 的电负性比 N 高，NF_3 与 NH_3 相比 NF_3 中电子离 N 远，互斥作用小；（4）sp 直线形，sp^3 正四面体，sp^2 平面三角形，dsp^2 平面正方形；（5）π_3^4，C_s；（6）平面三角形，四面体，>；（7）sp^3d^2，正八面体。

2. 选择题

（1）杂化轨道是

A 两个原子的原子轨道线性组合形成一组新的原子轨道

B 两个分子的分子轨道线性组合形成一组新的分子轨道

C 两个原子的原子轨道线性组合形成一组新的分子轨道

D 一个原子的不同类型的原子轨道线性组合形成一组新的原子轨道

（2）当 ψ_{ai} 代表 a 原子的 i 原子轨道时，$\psi = \sum_{i=1}^{n} C_i\psi_{ai}$ 是

A LCAO-MO B 杂化轨道 C a 原子的波函数

(3) 已知 H_2O 的键角为 104.5°，O 原子进行了不等性 sp^3 杂化，其中两个与氢原子成键的杂化轨道中，O 原子的 p 成分的贡献为（已知键角和轨道成分的关系式为 $\cos\theta = -C_1^2/C_2^2$）

A 0.21　　B 0.80　　C 0.5　　D 0.75

(4) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 为平面正方形分子，Ni 原子杂化类型为

A sp^3　　B dsp^2　　C d^2sp　　D spd^2

(5) $(SiH_3)_3N$ 分子的几何构型为

A 三角锥形　B 平面三角形　C T 形　　D 正四面体形

(6) 下列分子或离子中不是 sp^3 杂化的是

A H_2S　　B BCl_3　　C PCl_3　　D NH_4^+

(7) 下列酸根中，具有相同的杂化态和相同的几何构型的是

A NO_3^-，CO_3^{2-}　　B SO_4^{2-}，NO_3^-

C CO_3^{2-}，SO_4^{2-}　　D SO_4^{2-}，SO_3^-

(8) 下列分子的键角大小次序正确的是

A $NH_4^+ > NH_3 > H_2O > H_2S$

B $NH_4^+ < NH_3 < H_2S < H_2O$

C $NH_3 > NH_4^+ > H_2O > H_2S$

D $NH_3 < NH_4^+ < H_2O < H_2S$

(9) 按价电子互斥理论，下列哪个分子成四面体形状

A XeF_4　　B XeO_4　　C ICl_4^-　　D BrF_4^-

(10) 据 VSEPR，BrF_3 分子的几何结构是

A 平面三角形　　B 三角锥

C 三角双锥体　　D T 形

答案：(1) D；(2) B；(3) B；(4) B；(5) A；(6) B；(7) A；(8) A；(9) B；(10) D

3. 问答题

(1) 用价电子对互斥理论说明下列分子和离子的形状和点群。

SO_3^{2-}，SO_3，$XeOF_4$，NO_2^+，NO_2

答：

分子(离子)	SO_3^{2-}	SO_3	$XeOF_4$	NO_2^+	NO_2
原子的电子对数 SB	4	3	6	2	3
孤对数 SL	1	0	1	0	1
价电子的空间分布	四面体	平面三角形	八面体	直线	平面三角形
分子的几何构型	三角锥形	平面三角形	四方锥形	直线形	三角形
点群	C_{3v}	D_{3h}	C_{4v}	$D_{\infty h}$	C_{2v}

(2) 请从 H_2 的基态完全态函数归纳出价键理论的主要内容。

答：H_2 的基态完全态函数为

$$\psi_1=\frac{1}{\sqrt{2+2S_{1,2}}}[\psi_a(1)\psi_b(2)+\psi_a(2)\psi_b(1)][\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]$$

式中的第一个方括号，为氢分子的轨道态函数部分，为核 a 的原子轨道 ψ_a 与核 b 的原子轨道 ψ_b 之积 $\psi_a\psi_b$ 的线性组合，$\psi_a\psi_b$ 包含有两个电子，表现出电子配对的特点。因此，ψ_I 是一个双电子态函数。第二个方括号为氢分子的电子自旋态函数部分，自旋态函数是反对称的，即两个电子必须是自旋反平行的。表明当两个氢原子相互接近时，两个电子自旋相反配对才能形成化学键，即只有尚未配对电子才可能成键。把这一结果推广成：两原子的外层原子轨道具有自旋相反的未配对电子相互配对形成共价键。这就是价键理论的主要内容。

(3) 什么是杂化轨道？杂化轨道是分子轨道吗？

答：在同一原子中不同类型的能量相同或相近的几个原子轨道相互混合，产生成键更强的一组新的原子轨道，称为杂化轨道。杂化轨道不是分子轨道，它是原子轨道。

(4) 原子轨道为什么能够杂化？

答：在原子间相互作用形成共价键的过程中，产生的微扰使同一原子的能量相近的原子轨道相互“混合”（即线性组合）起来组成新的原子轨道——杂化轨道。例如 sp 杂化、spd 杂化等。这就是原子轨道为什么能够杂化的原因。

(5) 原子轨道为什么要杂化？

答：原子轨道经过杂化以后可以增加成键力，使体系更加稳定。如果以原子轨道角度部分的最大值作为成键能力的量度，以sp杂化轨道为例，杂化轨道的成键力（sp杂化为1.933，sp^2杂化为1.991，sp^3杂化为2）都比纯粹的p轨道（为1.732）成键力大。

杂化轨道增加成键力的原因是具有更强的方向性，即电子云向一个方向聚集，若以该方向与另一原子的轨道重叠，显然更加有效，有利于生成稳定的共价键。

（6）spd杂化与dsp杂化其意义有何不同？

答：对于周期表中过渡金属元素，其原子（$n-1$）d轨道能级和ns、np轨道的能级很接近，因此，这些轨道间可以构成dsp杂化轨道。对于主量子数相同的p区元素，其原子的ns、np及nd轨道能量相近，它们可以构成spd杂化轨道。

（7）杂化轨道的性质是什么？

答：(a) 杂化轨道满足正交归一条件，若ψ_k、ψ_l是两个杂化轨道，则有

$$\int \psi_k \psi_l \mathrm{d}\tau = \begin{cases} 1 & k = l \\ 0 & k \neq l \end{cases}$$

(b) 在所有杂化轨道中第i个原子轨道系数的平方和为1，即

$$\sum_{k=1}^{n} C_{ki}^2 = C_{1i}^2 + C_{2i}^2 + \cdots + C_{ki}^2 = 1$$

这称为单位轨道贡献。请注意单位轨道贡献与杂化轨道归一化公式的区别。

（8）解释水分子（H_2O）的键角为什么不是109°28′而是104.5°？

答：H_2O中的氧原子价轨道为$2s^22p^4$，有六个价电子。可按不等性sp^3杂化进行解释，见图5-4。从图中看出有两个杂化轨道能量相同，每个轨道含有s成分为α，各占有一个电子，另两杂化轨道能量也相同，但比前两

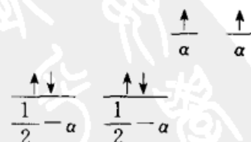


图5-4 氧原子的不等性杂化轨道状态

个杂化轨道能量低，每个轨道含有 s 成分为$\frac{1}{2}-\alpha$，各由 O 的一对电子占有。由实验测得$\angle HOH=104.5°$，计算出$\alpha=0.206$。

氧原子的两个半充满的杂化轨道，与两个 H 原子化合成 H_2O 分子。含有孤对电子的两个杂化轨道，不参与成键作用，受到核的吸引较强，所以电子云密集于核的周围，因而含有较多的 s 成分，而成键的两个杂化轨道含有较多的 p 成分，这就使得键角从 109°28′（等性 sp^3 杂化键角）变成 104.5°（不等性 sp^3 杂化键角）。

4. 计算题

（1）O_3 的键角为 116.8°，若用杂化轨道 $\psi=c_1\psi_{2s}+c_2\psi_{2p}$ 描述中心氧原子的成键轨道，试按键角与轨道成分的关系式：

$$\cos\theta=-\frac{c_1^2}{c_2^2}$$

计算：(a) 成键杂化轨道中 c_1 和 c_2 值；

(b) ψ_{2s}和 ψ_{2p}轨道在杂化轨道 ψ 中所占的比重。

解：由题给出 $\cos\theta=-\frac{c_1^2}{c_2^2}$

将 $\theta=116.8°$代入上式得

$$\cos 116.8°=-0.4509=-\frac{c_1^2}{c_2^2}$$

$$c_1^2=0.4509c_2^2 \tag{1}$$

由归一化条件可知

$$c_1^2+c_2^2=1 \tag{2}$$

联立式（1）与式（2），解得

$$c_1=0.558，c_2=0.830$$

杂化轨道

$$\psi=0.558\psi_{2s}+0.830\psi_{2p}$$

在杂化轨道 ψ 中，ψ_{2s}所占的比重为 $c_1^2=0.311$，ψ_{2p}所占的比重为 $c_2^2=0.689$。

（2）实验测得乙烯分子$\angle CCH=121.7°$，$\angle HCH=116.6°$，

分子处在 xy 平面，C═C 轴和 x 轴平行（见图 5-5）。试计算：C 原子 sp^2 杂化轨道的系数（已知键角和轨道成分的关系式为 $\cos\theta = -c_1^2/c_2^2$）。

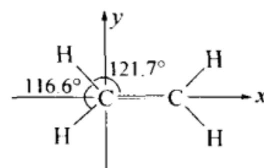


图 5-5 乙烯分子的键角

解：已知∠CCH＝121.7°，将 $\theta = 121.7°$ 代入式 $\cos\theta = -c_1^2/c_2^2$ 中得

$$c_1^2 = -c_2^2\cos 121.7° = 0.5255c_2^2$$

由归一化条件 $c_1^2 + c_2^2 = 1$ 解得

$$c_1^2 = 0.3445, \quad c_2^2 = 0.6555$$

$$c_1 = 0.5869, \quad c_2 = 0.8097$$

则 C 的一个杂化轨道为 $\psi_1 = 0.5869\psi_{2s} + 0.8097\psi_{2p_x}$

将∠HCH＝116.6°代入式 $\cos\theta = -c_1^2/c_2^2$ 中得

$$c_1^2 = -c_2^2\cos 116.6° = 0.4478c_2^2$$

由归一化条件 $c_1^2 + c_2^2 = 1$ 解得

$$c_1^2 = 0.3093, \quad c_2^2 = 0.6907$$

$$c_1 = 0.5561, \quad c_2 = 0.8311$$

则 C 的另外两个杂化轨道为

$$\psi_2 = c_1\psi_{2s} + c_2[-(\cos 58.3)\psi_{2p_x} + (\sin 58.3)\psi_{2p_y}]$$
$$= c_1\psi_{2s} + c_2[-(0.5255)\psi_{2p_x} + (0.8508)\psi_{2p_y}]$$
$$\psi_3 = c_1\psi_{2s} + c_2[-(\cos 58.3)\psi_{2p_x} - (\sin 58.3)\psi_{2p_y}]$$
$$= c_1\psi_{2s} + c_2[-(0.5255)\psi_{2p_x} - (0.8508)\psi_{2p_y}]$$

将 $c_1 = 0.5561$，$c_2 = 0.8311$ 代入得

$$\psi_2 = 0.5561\psi_{2s} - 0.4367\psi_{2p_x} + 0.7071\psi_{2p_y}$$
$$\psi_3 = 0.5561\psi_{2s} - 0.4367\psi_{2p_x} - 0.7071\psi_{2p_y}$$

第六章

配合物的化学键理论

配位化合物简称配合物（MLn），又称为络合物。它由中心离子（或原子）与若干配位体（配体）组成的化合物。一般来说，中心离子（或原子）是过渡金属离子或原子，具有空的价轨道，配位体可以是含有孤对电子的原子，也可以是含有孤对电子或π键的离子或分子。

本章着重讨论配合物的中心离子（或原子）M与配体L如何形成化学键以及配合物的性质。描述M—L之间化学键的理论有：价键理论、晶体场理论、分子轨道理论。

价键理论是由鲍林（Pauling）于20世纪30年代提出来的，它能很好地解释配合物的几何构型和磁学性质，但基本上是一个定性的理论。在解释激发态的性质、分子光谱、某些配合物的稳定性方面遇到了困难，因此，目前已基本不用。

晶体场理论是由贝特（Bethe）和范弗莱克（van Vleck）于1932～1935年间提出来的，在解释配合物的结构和性质方面取得很大成功，但由于忽略了中心离子和配体之间共价成键作用，不能解释光谱化学序列。

分子轨道理论认为配体与中心离子之间轨道相互作用形成共价键，能很好地解释配合物的性质，比晶体场理论更接近真实情况。

一、本章要点

（1）配合物的价键理论　认为中心离子（或原子）M与配体L的作用分为两种类型：一种是M与L依靠静电力结合，称为电价配价；另一种是M有空的价轨道与L的孤对电子结合成配位键，

为了有效的成键，M 的空轨道可以发生杂化，从而形成不同构型的配合物，称为共价配合物。

（2）晶体场理论　晶体场理论把配体和中心离子（或原子）的静电作用看成是各配位体以点电荷形式同中心离子（或原子）作用，使得中心离子能量简并的 d 轨道发生分裂，引起电子排布及其他一系列性质的变化。据此成功地解释了配合物的结构及有关性质。

（3）分子轨道理论　认为配合物的分子轨道等于中心离子的价原子轨道与配体轨道（群轨道）的线性组合，形成离域的分子轨道；为了有效组成分子轨道，要满足对称性匹配、轨道最大重叠、能级相近条件。对称性匹配条件在其中起突出作用。

二、重要概念

电价配合物，共价配合物；晶体场，分裂能，成对能，光谱化学序列，高自旋态，低自旋态，强场，弱场，晶体场稳定化能（CFSE），姜-泰勒效应；σ 配合键，π 配键，σ-π 配键。

三、基本内容

1. 配合物的价键理论

因其存在较大不足，此理论已基本上不用，故不介绍。

2. 晶体场理论

（1）晶体场理论要点

① 认为配合物的中心离子（或原子）与配体的作用是静电作用。

② 中心离子（或原子）与配体的作用类似于晶体中正、负离子的静电吸引作用，使配合物稳定。

③ 中心离子（或原子）简并的 d 轨道中电子受到配体负电荷（孤对电子）或偶极负端以点电荷形式的静电排斥作用，它使简并的 d 轨道能级发生分裂。分裂的程度和方式与配合物的构型、中心离子的种类、价态有关。

④ 电子在能级分裂的 d 轨道上排布，使配合物具有一些新的

性质。

（2）中心离子 d 轨道能级的分裂

①正八面体场中 d 轨道能级的分裂。在正八面体场中，中心离子的 d 轨道分裂为两组：一组是能量较高的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道，叫做 e_g 轨道；另一组是能量较低的 d_{xy}，d_{yz}，d_{xz} 轨道，叫做 t_{2g} 轨道。e_g 和 t_{2g} 轨道是分子轨道理论所用的符号，图 6-1 表示正八面体场中 d 轨道能级的分裂。

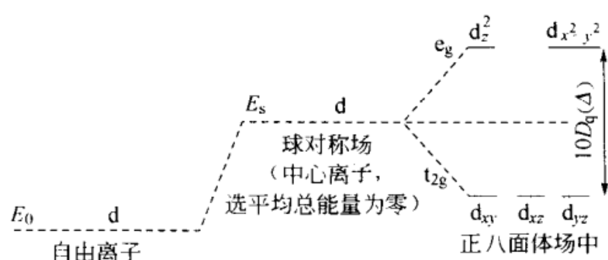


图 6-1　正八面体场中 d 轨道能级的分裂

选取球形场（与配位体总电荷相等）中 d 轨道的能量 E_s 作为零点，则有

$$2E_{e_g}+3E_{t_{2g}}=0 \tag{6-1}$$

设 e_g 与 t_{2g} 轨道的能级间隔为 Δ（Δ 称为分裂能），将 Δ 分为 10 等分，即 $\Delta=10D_q$，则有

$$E_{e_g}-E_{t_{2g}}=10D_q=\Delta \tag{6-2}$$

联立解式（6-1）和式（6-2），得 e_g 与 t_{2g} 轨道的能量

$$E_{t_{2g}}=-\frac{2}{5}\Delta=-4D_q \tag{6-3}$$

$$E_{e_g}=\frac{3}{5}\Delta=6D_q \tag{6-4}$$

$\Delta(10D_q)$ 可衡量晶体场强度，场愈强，$\Delta(10D_q)$ 值愈大。

② 正四面体场 d 轨道能级的分裂。在正四面体场中，中心离子的 d 轨道分裂为两组：一组是能级较高的 d_{xy}，d_{yz}，d_{xz} 轨道，称

为 t_2 轨道；另一组是能级较低的 d_{z}^{2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道，称为 e 轨道。图 6-2 示出正四面体场中 d 轨道能级的分裂。

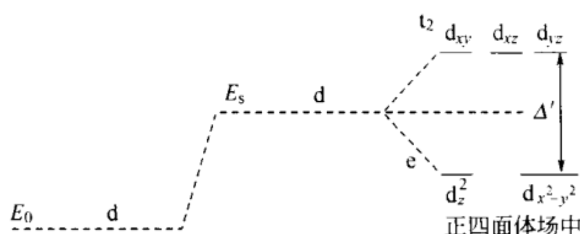


图 6-2　正四面体场中 d 轨道能级的分裂

在四面体场中，不管是 t_2 轨道还是 e 轨道，都没有像在八面体场中那样与配体迎头相碰，因此可以推断四面体场中受配体的排斥作用不如八面体场中强烈，即 $\Delta'<\Delta$。计算表明，配体相同而且配体和中心离子的距离也相同时，正四面体场中 d 轨道能级分裂间隔 Δ' 仅是八面体场中间隔 Δ 的 4/9，所以，按同样的方法，可以得出在其他对称场中 d 轨道能级分裂。

$$E_{t_2}=\frac{2}{5}\Delta'=\frac{2}{5}\times\frac{4}{9}\times 10D_q=1.78D_q$$

$$E_e=-\frac{3}{5}\Delta'=-\frac{3}{5}\times\frac{4}{9}\times 10D_q=-2.67D_q$$

（3）中心离子 d 电子的排布

① 成对能 P。一个轨道中已有一个电子，填入第二个电子配对，克服电子间排斥作用所需要的能量称为电子成对能，用符号 P 表示。

② 分裂能。配合物中低能量的 d 轨道与高能量 d 轨道的能级差称为分裂能，用符号 Δ 表示。

③ $\Delta>P$ 强场低自旋态。分裂能大于成对能称为强场。电子将尽可能占据能量低的轨道，由于同一轨道中的两个电子必须自旋相反，这就出现了配合物的低自旋态。

④ $\Delta<P$ 弱场高自旋态。分裂能小于配对能称为弱场。电子将尽可能分占不同的 d 轨道并保持自旋平行，这就出现了配合物的高自旋态。

(4) 晶体场稳定化能　配合物的稳定性可用其晶体场稳定化能(简称 CFSE) 的大小衡量。在配位场中，中心离子 d 电子进入分裂后的 d 轨道，同不分裂的 d 轨道相比，引起能量的降低总值，称为晶体场稳定化能。

(5) 姜-泰勒 (John-Teller) 效应　实验发现某些配位数为 6 的配合物的几何构型，并非正八面体，而有变形，有的拉长了，有的压缩了，这种畸变现象，可以用姜-泰勒效应解释。

1937 年，姜-泰勒指出：在对称性的非线性分子中，体系不可能在简并状态下保持稳定，一定要发生畸变，使一个轨道能量降低，来消除这种简并性。这种效应叫做姜-泰勒效应。

对于具有 d^9 组态的中心离子 (或原子)，在正八面体场中具有 $(t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^2$ 和 $(t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^2(d_{z^2})^1$ 两种可能的排布。它们具有相同的能量，简并度为 2。根据姜-泰勒效应，体系的几何构型要发生畸变，消除这种简并性，变成稳定构型。如果按 $(d_{x^2-y^2})^1(d_{z^2})^2$ 排布，形成拉长的八面体构型，如果按 $(d_{x^2-y^2})^2(d_{z^2})^1$ 排布，形成压缩的八面体构型，实验发现多为拉长的八面体构型。

姜-泰勒效应不限于 d^9 组态与正八面体构型，也可有其他组态与构型，如 $[CuCl_4]^{2-}$、$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ 等配合物的构型也发生畸变。

(6) 对晶体场理论的认识　晶体场理论提出了 d 轨道能级分裂和稳定化能概念，在解释配合物的构型、稳定性、磁性、光谱等方面取得了很大成功。但是把配体与中心离子的作用仅仅看作是点电荷或偶极子之间的静电排斥作用，模型过于简单化，不能反映出两者相互作用的真实情况。事实上配体轨道与中心离子的原子轨道或多或少发生重叠，即具有共价键性质。不考虑这一点是不全面的。因此晶体场理论不能很好解释光谱序列、有机不饱和烃配合物的形成，羰基配合物的稳定性等问题，需要用配合物的分子轨道理论来说明。

3. 配合物的分子轨道理论初步介绍

（1）分子轨道理论要点　配合物的分子轨道等于中心离子（或原子）的价原子轨道 ψ_M 与配体分子轨道（群轨道）ψ_L 的线性组合，形成离域的分子轨道 ψ

$$\psi = C_M\psi_M + \sum C_L\psi_L \tag{6-5}$$

式中，ψ_M 指中心离子（或原子）M 的 $(n-1)$d,ns,np 等价轨道；$\sum C_L\psi_L$ 可看作配位体 L 的群轨道；C_M，C_L 为系数。为了有效地组成分子轨道，要满足对称性匹配、轨道最大重叠、能级相近条件，其中以对称性匹配条件起突出作用。配合物分子轨道组合通常按下列步骤进行。

① 确定中心原子和配位体的价轨道，并且按所组成的分子轨道是 σ 轨道还是 π 轨道进行分组；

② 将配位体的 σ 轨道和 π 轨道分别重新组合成若干群轨道，并使它们分别与中心原子的各价层轨道的对称性相匹配；

③ 按对称性匹配原则将中心原子的价层轨道与配位体的群轨道组合成分子轨道。

（2）σ 分子轨道　中心离子（或原子）的 d_{z^2}，$d_{x^2-y^2}$，s，p_x，p_y，p_z 轨道极大值方向沿 x,y,z 三个坐标指向配体，分别与对称性匹配的配体的 σ 型轨道线性组合成配合物的 σ 分子轨道。如果用 $\phi_{d_{z^2}}$，$\phi_{d_{x^2-y^2}}$，ϕ_s，ϕ_{p_x}，ϕ_{p_y}，ϕ_{p_z} 表示中心离子（或原子）的原子轨道，用 $\psi_{a_{1g}}$，$\psi_{t_{1u}}$，ψ_{e_g} 表示配合物相应的分子轨道，则有

$$\psi_{a_{1g}} = C_1\phi_s + C_2\psi_s，\ \psi_s = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$$

$$\psi_{t_{1u}^x} = C_1\phi_{p_x} + C_2\psi_x，\ \psi_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_4)$$

$$\psi_{t_{1u}^y} = C_1\phi_{p_y} + C_2\psi_y，\ \psi_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2-\sigma_5)$$

$$\psi_{t_{1u}^z} = C_1\phi_{pz} + C_2\psi_z，\ \psi_z = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3-\sigma_6)$$

$$\psi_{e_g^{x^2-y^2}}=C_1\phi_{d_{x^2-y^2}}+C_2\psi_{d_{x^2-y^2}}\text{，}\quad \psi_{d_{x^2-y^2}}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_4-\sigma_5)$$

$$\psi_{e_g^{z^2}}=C_1\phi_{d_{z^2}}+C_2\psi_{d_{z^2}}\text{，}\quad \psi_{d_{z^2}}=\frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_3+2\sigma_6-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_4-\sigma_5)$$

这里，$\psi_{t_{1u}^x}$，$\psi_{t_{1u}^y}$，$\psi_{t_{1u}^z}$ 为三重简并的分子轨道，$\psi_{e_g^{x^2-y^2}}$，$\psi_{e_g^{z^2}}$ 为二重简并的分子轨道。

（3）π 分子轨道——π 键　金属离子的 t_{2g} 轨道若遇到配体有 π 型轨道且对称性匹配时，不管其中有无电子，都能和金属离子的 t_{2g} 轨道组合成 π 分子轨道——π 键。

配体所提供的 π 轨道可以是配位原子的 p 或 d 原子轨道，也可以是配位基团的 π 分子轨道，见图 6-3。

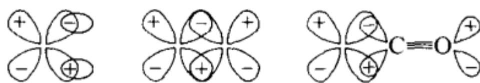


图 6-3　金属离子的 d 轨道和配位体的 p 轨道、d 轨道、π^* 轨道之间的 π 键

（4）σ-π 配键　配合物的中心离子（或原子）与配体除形成正常 σ 键外，还可以形成配位 π 键，这样整个配合物中具有 σ-π 配键。

① 羰基化合物中的 σ-π 配键。以 $Cr(CO)_6$ 为例，来讨论 Cr 与 CO 端基配位形成 σ-π 配键的情况。Cr 原子的电子组态为 $3d^54s^1$，采取 d^2sp^3 杂化（按配位 σ 键形成条件，参与杂化的原子轨道为 $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y, p_z$），六个空的杂化轨道分别指向八面体六个角顶，分别接受一个 CO 分子的 5σ 轨道的一对电子，形成正常的 σ 配键，同时，Cr 原子的占据电子的 d_{xy} 轨道与 CO 的 $2\pi^*$ 空轨道对称性匹配、组合成 π 键分子轨道。Cr 原子 d_{xy} 上电子进入配体 CO 的 $2\pi^*$ 空轨道上，这样形成的键叫反馈 π 键，如图 6-4 所示。同样 Cr 原子中 d_{xz} 轨道也可以和 CO 的另一个空的 $2\pi^*$ 轨道上，再形成一个反馈 π 键。

② π 配合物中的 σ-π 配键。以 $[PtC_2H_4Cl_3]^-$ 为例，来讨论

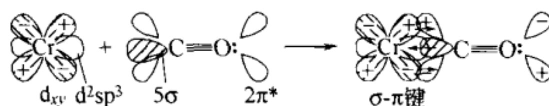


图 6-4 σ-π 电子授受配键

C_2H_4 与 Pt^{2+} 配位成键情况。实验测定表明此配合物中 Pt^{2+} 具有按正方形排列的四个配体，其中三个是 Cl^-，一个是乙烯，乙烯 C═C 键与 $PtCl_3^-$ 所组成的平面垂直，而且两个碳原子与 Pt^{2+} 的距离相等，如图 6-5 所示。

已知 Pt^{2+} 电子组态为 $5d^8$，故有一个空的 $5d_{x^2-y^2}$ 轨道，还有 6s，$6p_x$，$6p_y$ 三个空轨道，可组成正方形 dsp^2 杂化轨道。其中三个 dsp^2 杂化轨道接受三个 Cl^- 的一对电子形成三个 σ 配键，剩下的一个 dsp^2 杂化轨道与乙烯 π 轨道，形成由乙烯提供一对 π 电子的 σ 键，这个 σ 键指向乙烯 π 键的中心；另外 Pt^{2+} 中已填充电子的 d_{xz} 轨道与乙烯的反键 π^* 轨道对称性一致，形成一个由 Pt^{2+} 提供一对电子的反馈 π 键，总的成键情况如图 6-6 所示，形成 σ-π 配键。

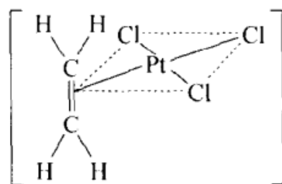


图 6-5 $[PtC_2H_4Cl_3]^-$ 配离子的结构

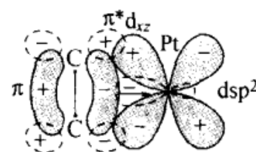


图 6-6 乙烯和 Pt^{2+} 之间的成键情况

4. 对配合物主要化学键理论的认识

本章讨论了价键理论、晶体场理论、分子轨道理论。实际上在配合物中配体主要以两种不同方式影响中心，一个是静电作用，另一个是共价成键。两者在不同配合物中作用是不一样的，强调以静电场为主，是晶体场理论，强调共价键是分子轨道理论。价键理论在配合物发展中曾有过很大贡献，但是它只能说明基态配合物的磁性等一些性质，而不能说明配合物的电子光谱，现在已基本不用。

晶体场理论在研究配合物性质和光谱方面取得较大成就，由于没有考虑中心离子与配体之间的共价结合，因而在解释化学序列等方面显得无能为力。分子轨道理论把中心离子或原子和配体当作相互联系的整体来考虑，理论上是严格的，然而定量计算很困难，在计算过程中不得不引进近似处理，因而也只能得到近似结果。目前，在处理比较复杂的配合物体系时，人们以晶体场理论为基础，将分子轨道理论中认为中心离子（或原子）与配体之间形成共价键的思想吸收进来，具体方法是通过引进若干可调经验参数把两者结合起来，这种将晶体场与分子轨道理论结合起来的理论称为配位场理论，应用配位场理论，对配合物的结构和性质作出较为满意的说明。

在一般情况下，只要了解简单的晶体场理论和定性的分子轨道理论，就能够完全定性解释配合物的结构和性质。

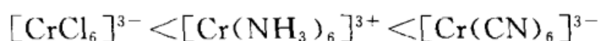
四、习题解答

6-1 解释分裂能 Δ 按下列顺序增加的原因。

(a) $[CrCl_6]^{3-}$，$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$，$[Cr(CN)_6]^{3-}$；

(b) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$，$[Co(H_2O)_6]^{3+}$，$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$

解：(a) 配合物的中心离子同为 Cr^{3+}，都是正八面体配合物。分裂能 Δ 值只随配体不同而不同，按光谱化学序列 $CN^- > NH_3 > Cl^-$，所以三种配合物分裂能 Δ 依次增加。

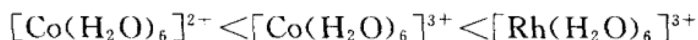


$$[CrCl_6]^{3-} < [Cr(NH_3)_6]^{3+} < [Cr(CN)_6]^{3-}$$

(b) 都是正八面体配合物，配体都是 H_2O，只是中心离子的种类与价数不同。

从价态上来说，Rh^{3+} 与 Co^{3+} 都为正三价大于 Co^{2+}。对于相同配体，高价数的中心离子比低价数的 Δ 值大。

从周期来说：Rh^{3+}（第五周期）大于 Co^{3+}（第四周期），两者都是第Ⅷ族。对于相同配体，同价数的同族元素的中心离子 Δ 值随所处周期数的增大而增大。所以三种配合物分裂能 Δ 依次增加：

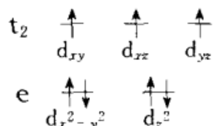


$$[Co(H_2O)_6]^{2+} < [Co(H_2O)_6]^{3+} < [Rh(H_2O)_6]^{3+}$$

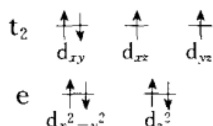
6-2 为什么正四面体 Co^{2+} 配合物比 Ni^{2+} 配合物稳定。

解：电子组态 Co^{2+} 为 $3d^7$；Ni^{2+} 为 $3d^8$。

一般正四面体场为弱场，电子排布分别为



$$CFSE = 0-(4E_e+3E_{t_2})$$
$$=0-(-2.67D_q\times4+3\times1.78D_q)$$
$$=5.34D_q$$



$$CFSE = 0-(4E_e+4E_{t_2})$$
$$=0-(-2.67D_q\times4+4\times1.78D_q)$$
$$=3.56D_q$$

配合物的稳定性可用其晶体场稳定化能的大小来衡量，计算结果给出，Co^{2+} 配合物的 $CFSE>Ni^{2+}$ 配合物的 $CFSE$，所以 Co^{2+} 配合物较 Ni^{2+} 配合物稳定。

6-3 推测下列配离子的颜色，它们吸收峰的波数为$[CrF_6]^{3-}$($14900cm^{-1}$、$22700cm^{-1}$)，$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$($14000cm^{-1}$)，$[FeO_4]^{2-}$($12700cm^{-1}$,$19600cm^{-1}$)。

解：$[CrF_6]^{3-}$ 的吸收峰波数在橙色和蓝色区域之间，所以为紫红色。

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 的吸收峰波数在红色区域，所以为紫绿色。

$[FeO_4]^{2-}$ 的吸收峰在红色和蓝色区域之间，所以为紫色。

6-4 在下面的各对配合物中，选出 Δ 值比较大的一个，并说明选择的根据。

(a) $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 和 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$；

(b) $[CoCl_6]^{4-}$ 和 $[CoCl_4]^{2-}$；

(c) $[CoCl_6]^{3-}$ 和 $[CoF_6]^{3-}$；

(d) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 和 $[Os(CN)_6]^{4-}$。

解：(a) $[Fe(H_2O)_6]^{3+} > [Fe(H_2O)_6]^{2+}$

在中心离子种类与配体相同、构型相同时，中心离子的价数高者分裂能大。

(b) $[CoCl_6]^{4-} > [CoCl_4]^{2-}$

中心离子种类、价数和配体相同，仅构型不同。正八面体配合物的分裂能高于正四面体配合物。

(c) $[CoF_6]^{3-} > [CoCl_6]^{3-}$

中心离子种类、价数和构型相同，仅配体不同，据光谱化学序列，$F^- > Cl^-$，所以$[CoF_6]^{3-} > [CoCl_6]^{3-}$。

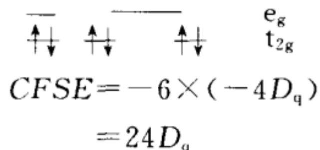
(d) $[Os(CN)_6]^{4-} > [Fe(CN)_6]^{4-}$

中心离子的价数相同，都是第Ⅷ族，配体种类相同，只是一个中心离子是 Os^{2+} 另一个是 Fe^{2+}，前者位于第六周期，后者位于第四周期，所以锇配合物分裂能大于铁配合物。

6-5 说明 $Co(CN)_6^{3-}$ 稳定而 $Co(CN)_6^{4-}$ 不稳定的原因。

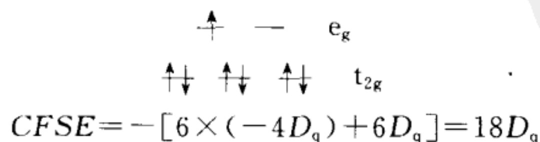
解：(a) 按晶体场理论解释

$Co(CN)_6^{3-}$ 为正八面体配合物，中心离子 Co^{3+}，电子组态为 d^6。分裂能 $\Delta = 34000\text{cm}^{-1}$，成对能 $P = 17800\text{cm}^{-1}$，$\Delta > P$ 为强场，低自旋，其电子排布为



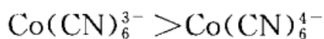
$$CFSE = -6 \times (-4D_q) = 24D_q$$

$Co(CN)_6^{4-}$ 为正八面体配合物，中心离子 Co^{2+} 电子组态为 d^7，分裂能 Δ 与成对能数据不详，但考虑 CN^- 是强配位体，仍按强场处理，其电子排布为



$$CFSE = -[6 \times (-4D_q) + 6D_q] = 18D_q$$

从晶体场稳定化能（*CFSE*）来看

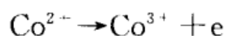


$$Co(CN)_6^{3-} > Co(CN)_6^{4-}$$

所以 $Co(CN)_6^{4-}$ 不如 $Co(CN)_6^{3-}$ 稳定。

(b) 按分子轨道理论解释

配合物 $Co(CN)_6^{4-}$ 的中心离子为 Co^{2+}，电子组态为 d^7。$Co(CN)_6^{4-}$ 为 σ 键型配合物，中心离子的六个价轨道（$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$，s, p_x, p_y, p_z）与配体的群轨道组成 12 个分子轨道，其中 6 个成键轨道，它由配体的孤对电子占有，形成 6 个 σ 配键。中心离子有 6 个 d 电子进入非键轨道 t_{2g} 中，还有一个 d 电子进入反键轨道 e_g^* 中。由于反键轨道中有电子，较无电子的 $Co(CN)_6^3$ 稳定性差，因此电子容易失去



$$Co^{2+} \rightarrow Co^{3+} + e$$

所以 $CO(CN)_6^{4-}$ 不稳定。

6-6 解释锌的大多数配合物无色的原因。

解：Zn 的价电子组态为 $3d^{10}4s^2$，多以 Zn^{2+} 存在，电子组态为 $3d^{10}$，由于 d 轨道全充满，难以发生 d-d 跃迁，因此大多数配合物无色。

6-7 在下列每对配合物中，推测哪一个配合物将有较低能量的 d-d 跃迁。

(a) $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ 和 $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$；

(b) $[V(H_2O)_6]^{2+}$ 和 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$；

(c) $[RhCl_6]^{3-}$ 和 $[Rh(CN)_6]^{3-}$；

(d) $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 和 $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

解：(a) 两种配合物的构型、配体的种类、中心离子的价态都相同，又都是第Ⅷ族元素。只是中心离子的种类不同，Pt^{2+} 位于第六周期，Pd^{2+} 位于第五周期，所以 $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ 的分裂能小于 $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$，即前者有较低能量的 d-d 跃迁。

(b) 两种配合物的构型、配体的种类都相同，又都是第四周期的元素，但价态不同（V^{2+}, Cr^{3+}），所以 $[V(H_2O)_6]^{2+}$ 的分裂能小于 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$，即前者有较低能量的 d-d 跃迁。

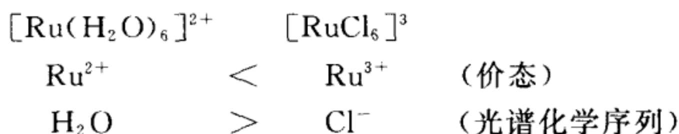
(c) 两种配合物中心离子的种类、价态、配合物的构型都相同，只是配体种类不同，一个为 Cl^-，另一个为 CN^-，按光谱化

学序列 $CN^- > Cl^-$，所以 $[RhCl_6]^{3-}$ 的分裂能小于 $[Rh(CN)_6]^{3-}$，即前者有较低能量的 d-d 跃迁。

(d) 两种配合物中心离子的种类、价态、配合物的构型都相同，只是配体的种类不同，一个为 H_2O，另一个是 NH_3，按光谱化学序列，$NH_3 > H_2O$，所以 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 分裂能小于 $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$，即前者有较低能量的 d-d 跃迁。

6-8 说明 $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ 和 $[RuCl_6]^{3-}$ 分裂能几乎相同的原因。

解：两种配合物中心原子的种类、构型相同，但是中心离子的价态不同，配体种类不同。

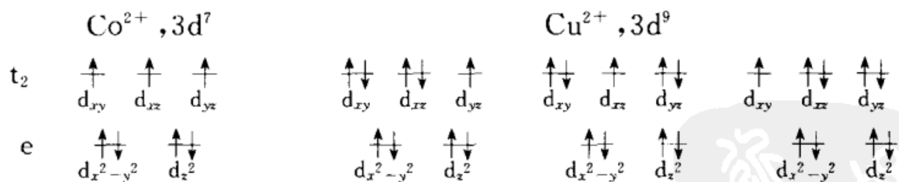


$[Ru(H_2O)_6]^{2+}$		$[RuCl_6]^{3-}$	
Ru^{2+}	$<$	Ru^{3+}	（价态）
H_2O	$>$	Cl^-	（光谱化学序列）

两种因素对配合物分裂能的影响是相反的，数值接近，相互抵消，所以两配合物分裂能几乎相同。

6-9 说明 $[CoCl_4]^{2-}$ 是正四面体构型，而 $[CuCl_4]^{2-}$ 是压平四面体的原因。

解：两种配合物都是配位数为 4，应该属于正四面体构型，但是两种中心离子的 d 电子数目不同，排布不同。对于 $[CoCl_4]^{2-}$ 只有一种电子排布，无能量简并状态。



对于 $[CuCl_4]^{2-}$ 有三种能量相同的电子排布，根据姜-泰勒效应，$[CuCl_4]^{2-}$ 要发生畸变，消除这种能量上的简并性，因此变成压平四面体。

6-10 利用姜-泰勒效应推测下列配离子中哪一个易变形。

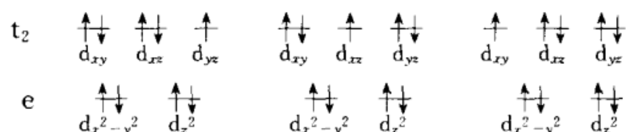


$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$；$[CuCl_4]^{2-}$；$[CuCl_6]^{4-}$

解：$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 为正八面体配合物，Ni^{2+}，$3d^8$，d 电子排

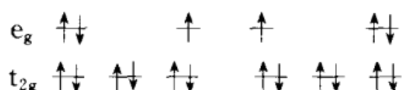
布为 $t_{2g}^6 e_g^2$，无论强场、弱场，都是这一种类型的排布，无姜-泰勒效应，不发生变形。

$[CuCl_4]^{2-}$ 为正四面体配合物，Cu^{2+}，$3d^9$，d 电子排布为 $e^4 t_2^5$，有以下三种类型：



这三种排布能量是简并的。姜-泰勒效应指出，在对称的非线性分子中，对于体系的基态，有 n 个简并能级，则是不稳定的。一定要发生畸变，使一个能级降低，以消除这种简并性。

$[CuCl_6]^{4-}$ 为八面体配合物，Cu^{2+}，$3d^9$，d 电子排布为 $t_{2g}^6 e_g^4$，有两种类型：



这两种排布能量是简并的，根据姜-泰勒效应，分子构型发生畸变，消除简并性。由于正八面体构型，中心离子 d 轨道与配体静电排斥作用大于正四面体构型，所以 $[CuCl_6]^{4-}$ 变形大于 $[CuCl_4]^{2-}$。

6-11 为什么羰基配合物中过渡金属可以是零价甚至是负价？

解：在羰基配合物的中心原子或离子表现为零价或负价，如 $[Co(CO)_4]^-$ 的中心离子为 Co^- 是负一价的，这种配合物的形成，显然不能用静电作用来解释。而是要用金属原子或负离子与 CO 之间生成了共价键来说明。

金属原子或负离子采用适当的杂化空轨道，分别接受一个 CO 分子的 5σ 轨道一对电子，形成正常的 σ 配键。同时，金属原子或离子的占据电子的 d 轨道与 CO $2\pi^*$ 空轨道对称性匹配，组合成 π 分子轨道。d 轨道上的电子进入配体 CO $2\pi^*$ 空轨道中，这样形成的键叫反馈 π 键。羰基配合物中既有 σ 键，又有反馈 π 键，这两种键合称为 σ-π 配键，亦称电子授受键。羰基配合物中过渡金属虽然是零价甚至是负价，但由于与 CO 分子形成了 σ-π 配键，使配合物稳定存在。

6-12 $Ni(PCl_3)_4$，$Pd(PR_3)_4$ 等零价金属配合物是怎样成键的？

解：$Ni(PCl_3)_4$ 配合物，中心原子 Ni 的价电子组态为 $3d^8 4s^2$。配体 PCl_3 中的磷原子的价电子组态为 $3s^2 3p^3$，d 轨道中无电子。PCl_3 分子为三角锥型：:P(—Cl)$_3$（P 上连 Cl、Cl、Cl），有一对孤电子与 Ni 中对称性匹配的空轨道，形成正常 σ 配键。Ni 原子占据电子的 d 轨道如 d_{xz} 与 PCl_3 中 P 原子空的 d 轨道如 d_{xz}，两者对称性匹配，形成反馈 π 键，因此，Ni 与一个 PCl_3 形成 σ-π 配键。整个配合物为 Ni 与四个配体各形成一个 σ-π 配键，共四个 σ-π 配键，使配合物稳定（见图 6-7）。

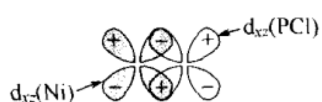


图 6-7 $Ni(PCl_3)_4$ 配合物的成键

$Pd(PR_3)_4$ 配合物，中心原子 Pd 的价电子组态为 $4d^{10}$，配体 PR_3 中的磷原子的价电子组态为 $3s^2 3p^3$，d 轨道中无电子，PR_3 分子也是三角锥型，与 $Ni(PCl_3)_4$ 配合物一样。Pd 与 PR_3 形成 σ-π 配键，共形成四个 σ-π 配键，使配合物稳定存在。

五、补充习题解答

1. 填空题

（1）用晶体场理论判断 $Ni(CO)_4$ 中的 d 电子的排布________。

（2）$(\eta^5-C_5H_5)_2Fe$ 中记号 η^5 表示____________________。

$Fe_3(CO)_{10}(\mu_2-CO)_2$ 中记号 μ_2 表示____________________。

（3）$Fe(CN)_6^{4-}$ 中，CN^- 是强场配位体，Fe^{2+} 的电子排布为 t_{2g}^6，故 *CFSE* 为____________________。

（4）在过渡金属配位化合物中，由于姜-泰勒效应使结构构型发生畸变，若为强场配位体，畸变发生在 d^7，d^9，若为弱场配位体，发生在____________。

（5）若忽略了电子相互作用，d^2 组态在正八面体场中的简并度为________________。

(6) $d_{z^2}sp^3$ 杂化轨道形成____________几何构型。

$d_{x^2-y^2}sp^3$ 杂化轨道形成____________几何构型。

(7) 在 $[P_t(C_2H_4)Cl_3]^-$ 中 C_2H_4 与 Pt 形成_______键，C—C 键长发生____________变化。

(8) 配位化合物中电子跃迁属 d-d 跃迁，用____________光谱研究最为适合。

(9) 写出正八面体场中，中心离子 d 轨道分裂方式_______。

(10) 配位场理论的实质是配位化合物的_________理论，同时吸收了________________________的贡献。

答案：(1) $e^4t_2^6$；(2) 每个 C_5H_5 都有 5 个配位点同一个 Fe 原子结合，每个 CO 同时和两个 Fe 原子结合成桥式结构；(3) $24D_q$；(4) d^4，d^9；(5) 3；(6) 三角双锥，四方锥；(7) σ-π 反馈键，增长；(8) 紫外-可见；(9) t_{2g}，e_g；(10) 晶体场理论，分子轨道理论

2. 选择题

(1) 下列配合离子中，哪个构型会发生畸变

A $Cr(H_2O)_6^{3+}$ B $Mn(H_2O)_6^{2+}$

C $Fe(H_2O)_6^{3+}$ D $Cr(H_2O)_6^{2+}$

(2) 下列配位化合物哪些是高自旋的

A $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ B $[Co(NH_3)_6]^{2+}$

C $[Co(CN)_6]^{4-}$ D $[Co(H_2O)_6]^{3+}$

(3) 按配位场理论，在 O_h 场中没有高低自旋配合物之分的组态是

A d^3 B d^4 C d^5 D d^6 E d^7

(4) CO 与过渡金属形成羰基配合物时，CO 键会

A 不变 B 加强 C 削弱 D 断裂

(5) 配合物的光谱 (d-d 跃迁) 一般在什么区域

A 远紫外 B 红外 C 可见-近紫外 D 微波

(6) 单核羰基配合物 $Fe(CO)_5$ 的立体构型为

A　三角双锥　　　B　四面体　　　C 正方形

D　八面体　　　E　三角形

(7) 配合物中心离子的 d 轨道在正方形场中，将分裂成几个能级

A　2　　　B　3　　　C　4　　　D　5

(8) 某同学测定了三种配合物$[CoF_5]^{3-}$(1)，$[Co(NH_3)_6]^{3+}$(2)，$[Co(CN)_6]^{3-}$(3)的 d-d 跃迁光谱，但忘记了贴标签，三种光谱的波数是 34000cm^{-1}、13000cm^{-1}、23000cm^{-1}，请帮他将光谱波数和配合物对应起来

A　(1)34000cm^{-1}，(2)13000cm^{-1}，(3)23000cm^{-1}

B　(1)13000cm^{-1}，(2)23000cm^{-1}，(3)34000cm^{-1}

C　(1)13000cm^{-1}，(2)23000cm^{-1}，(3)23000cm^{-1}

D　(1)34000cm^{-1}，(2)23000cm^{-1}，(3)13000cm^{-1}

(9) 八面体配合物中哪个电子结构发生较大的畸变

A　$(t_{2g})^5(e_g)^2$　　　B　$(t_{2g})^6(e_g)^3$

C　$(t_{2g})^4(e_g)^2$　　　D　$(t_{2g})^3(e_g)^2$

(10) 已知 $M^{3+}L_6$ 配合物中（M^{3+} 为 d^6），$\Delta=20000cm^{-1}$，$p=25000cm^{-1}$，则 *CFSE* 的绝对值是多少

A　0　　B　25000cm^{-1}　　C　54000cm^{-1}　　D　8000cm^{-1}

(11) 推测下列三种配合物的 d-d 跃迁频率大小顺序

1 六水合铁（Ⅲ），2 六水合铁（Ⅱ），3 六氟合铁（Ⅱ）

A　$\nu_1>\nu_2>\nu_3$　　B　$\nu_1>\nu_3>\nu_2$　　C　$\nu_3>\nu_2>\nu_1$

D　$\nu_3>\nu_1>\nu_2$　　E　$\nu_2>\nu_1>\nu_3$

(12) $Ni(CO)_4$ 中 Ni 与 CO 之间形成

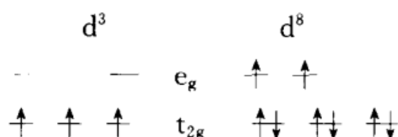
A　σ 键　　　B　π 键　　　C　σ-π 键

答案：(1) D；(2) B，D；(3) A；(4) C；(5) C；(6) A；(7) C；(8) B；(9) B；(10) D；(11) A；(12) C

3. 问答题

(1) 八面体高自旋配合物稳定化能最大的 d 电子数目是多少？为什么？

答：八面体高自旋配合物应为弱场，即 $\Delta<P$。$CFSE$ 最大的是 d^3 和 d^8。两者的 d 电子排布分别为



若忽略成对能，$CFSE$ 按下式计算

$$CFSE=-(nE_{t_{2g}}+mE_{e_g})$$
$$=-(-4D_q n+6D_q m)$$

式中，n 为排布在 t_{2g} 轨道中的 d 电子数，m 为排布在 e_g 轨道中的 d 电子数，计算给出 d^3 排布时的稳定化能为

$$CFSE=-[-4D_q\times3+0]=12D_q$$

d^8 排布时的稳定化能为

$$CFSE-[4D_q\times6+6D_q\times2]=12D_q$$

其他电子排布都比这个值小，故 d^3、d^8 排布时，$CFSE$ 最大。

(2) 何谓强场，何谓弱场，若同一配体与中心离子 A 生成强场配合物，是否与其他中心离子 B 也生成强场配合物?

答：$\Delta>P$ 为强场，$\Delta<P$ 为弱场。

影响分裂能的因素主要有三个方面：(a) 配体的影响；(b) 中心离子价态的影响；(c) 中心离子位于周期表中周期数的影响。当固定一种配体时，分裂能还受 (b)、(c) 两种因素的影响，因此当配体与 A 生成强场配合物，同 B 不一定生成强场配合物。

(3) 试用晶体场理论解释为什么正四面体配合物大多数是高自旋的。

答：正四面体配合物的分裂能 Δ' 较小，仅为正八面体分裂能 Δ 的 4/9，即 $\Delta'=\frac{4}{9}\Delta$，一般不超过成对能 P，即 $\Delta'<P$。所以通常为弱场，d 电子排布为高自旋态。

(4) 按配位场理论，在正八面体场中，d 轨道的哪些组态没有高、低自旋之分?

答：在正八面体场，6 个配体提供的 12 个电子正好填满 1 个

a_{1g}、3 个 t_{1u}、2 个 e_g 分子轨道，来自中心离子的 d 电子填充在分裂的 t_{2g}和 e_g^* 轨道上，可以看出分子轨道理论得到结果和晶体场理论大致相同。

对于 t_{2g}和 e_g^* 轨道 d 电子的填充，中心离子 d 电子数为 1、2、3、8、9、10 时排布方式只有一种，无高低自旋之分。

(5) d^6 组态的配离子为什么最易生成低自旋配合物？

答：对于中心离子为 d^6 组态的配离子，在几种不同构型配合物中强场与弱场 *CFSE* 计算结果见表 6-1。

表 6-1　几种晶体场中 d^6 离子的 $CFSE/D_q$

类别	正八面体	正四面体	平面正方
弱场	4	2.67	5.14
强场	24	7.12	29.12

从表 6-1 中看出处于强场低自旋态的配合物比弱场高自旋态的 *CFSE* 大，故配合物稳定，所以中心离子 d^6 组态的配离子易生成低自旋配合物。

(6) 为什么过渡金属元素的化合物大多有颜色？

答：过渡元素化合物，中心金属离子的 d 轨道，在配体作用下，能级发生分裂，在光的作用下，处于不同能级的 d 电子发生跃迁，并伴随光的吸收或发射，这种跃迁称为 d-d 跃迁。由于 d-d 能级差较小，所以 d-d 跃迁频率一般在近紫外区和可见光区，因此过渡金属化合物一般都具有颜色。

(7) 为什么正八面体弱场配合物 d^4 组态、强场 d^7 组态有姜-泰勒效应？

答：对于中心离子为 d^4 组态弱场的电子排布，有两种情况：



这两种排布能级是二重简并的。

对于 d^7 组态强场电子排布也有两种情况：



这两种排布能级也是二重简并的。

对于正八面体配合物如果是对称的非线性分子，d^4 与 d^7 组态都有二重简并能级，配合物不稳定，一定要发生畸变，所以具有姜-泰勒效应。

(8) 何谓反配位 π 键、配位 π 键，对于分裂能 Δ 各起到什么作用？

答：当配体的 π 轨道的能量高于中心离子的 t_{2g} 轨道，且是空轨道，它们之间形成配合物 π 分子轨道 t'_{2g} 和 π′，其中 π′ 分子轨道的能量高于 π，t'_{2g} 分子轨道的能量低于 t_{2g}（图 6-8）。由于配体 π 轨道上无电子，中心离子 t_{2g} 轨道中的电子进入 t'_{2g} 中，金属离子提供电子，配体接受电子，因此称这种 π 键为反配位 π 键。

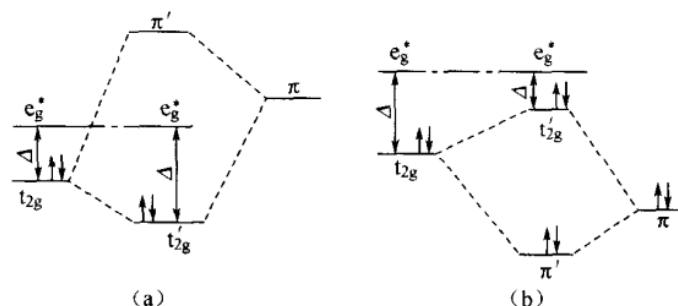


图 6-8　八面体配合物中 π 分子轨道形成

由于低能量的中心离子 t_{2g} 轨道中的电子进入 t'_{2g} 分子轨道，使能量降低，增大了分裂能 Δ 值。

若配体的 π 轨道占据电子，且比中心离子 t_{2g} 原子轨道能量低，它们之间形成 π 分子轨道的能量更低，接近于配体 π 轨道的能量，故配体 π 轨道上电子进入 π′ 分子轨道，形成配位 π 键。而 t'_{2g} 分子轨道的能量高，与中心离子的 t_{2g} 轨道相接近，故 t_{2g} 轨道中的电子进入 t'_{2g}，则 t'_{2g} 与 e_g^* 的能量差减少，降低了分裂能 Δ。

(9) 根据分子轨道理论，配体与中心离子可以形成反配位 π 键、配位 π 键或无 π 键作用，请写出三种键型对分裂能影响的次序。

答：不同 π 键型对分裂能影响次序如下

反配位 π 键＞无 π 键作用＞配位 π 键

（10）试用分子轨道理论阐明 CN^-、NH_3 和 X^- 配位场强弱的顺序。

答：根据题（9）给出配体与中心离子形成不同化学键对分裂能的影响的次序进行说明：CN^- 配体具有空的 π 轨道与中心离子作用形成反配位 π 键，使分裂能增大，排在光谱化学序列的强场部分；而 NH_3 配体仅能与中心离子形成 σ 键，无 π 作用配体，因此对分裂能的影响属于中间顺序；对于卤素配体，因能与中心离子作用形成配位 π 键，降低了分裂能，排在光谱化学序列弱场部分。

（11）什么是姜-泰勒（John-Teller）效应，用它解释为什么 Mn^{3+} 的六配位为变形八面体构型。

答：在对称性非线性分子中，体系不可能在简并状态下保持稳定，一定要发生畸变，使轨道能量降低来消除这种简并性。这种效应叫做姜-泰勒效应。

Mn^{3+} 电子组态为 d^4，六配位引起 d 轨道的分裂为 t_{2g}，e_g。在弱场 $\Delta < P$ 的情况下，电子排布为



体系出现二重简并状态。姜-泰勒效应指出，体系不可能在简并状态下保持稳定，一定要发生畸变，成为变形八面体构型。

4. 计算题

（1）CoF_6^{3-} 的成对能为 $21000cm^{-1}$，分裂能为 $13000cm^{-1}$，试写出：

（a）d 电子排布；（b）*CFSE* 值；（c）电子自旋角动量。

解：（a）Co^{3+} 的电子组态为 $3d^6$，在六配位正八面体场中 d 轨道发生分裂，由于分裂能 Δ 小于成对能 P 为弱场，高自旋态，d 电子排布 $(t_{2g})^4$ $(e_g)^2$。

（b） $CFSE = -[4\times(-4D_q)+2\times 6D_q] = 4D_q$

(c) 电子排布为 $(t_{2g})^4(e_g)^2$，含有 4 个未配对电子，电子的总自旋量子数 $S=2$，则自旋角动量

$$M_s=\sqrt{S(S+1)}\hbar=\sqrt{2(2+1)}\hbar=\sqrt{6}\hbar$$

(2) 某 AB_6^{n-} 型配合物，属于 O_h 点群，若中心原子 A 的 d 电子数为 6，试计算配位场稳定化能，并简单说明你的计算方案的理由。

解：配合物为 O_h 点群，说明无姜-泰勒效应。

(a) 电子按强场排布 $(t_{2g})^6(e_g)^0$

$$CFSE=-6E_{t_{2g}}=-6\times(-4D_q)$$
$$=24D_q$$

(b) 电子按弱场排布 $(t_{2g})^4(e_g)^2$，存在姜-泰勒效应，则不属于 O_h 群。

$$CFSE=-(4E_{t_{2g}}+2E_{e_g})=-[4\times(-4D_q)+2\times6D_q]$$
$$=4D_q$$

(3) 已知 $[Fe(CN)_6]^{3-}$、$[FeF_6]^{3-}$ 配离子的磁矩分别为 $1.7\mu_B$、$5.9\mu_B$（μ_B 为波尔磁子，Fe 原子序数 26）。

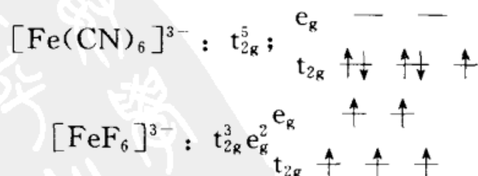
(a) 请分别计算两种配合物中心离子未成对电子数；

(b) 用图分别表示中心离子 d 轨道上电子排布情况；

(c) 两种配合物其配位体所形成的配位场，是强场还是弱场？

解：(a) 由分子磁矩公式 $\mu_m=\sqrt{n(n+2)}\mu_B$（n 为未成对电子数）可知，当 $\mu_m=1.7\mu_B$ 时，$n=1$；$\mu_m=5.9\mu_B$ 时，$n=5$。因此得 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 有 1 个未成对电子，$[FeF_6]^{3-}$ 有 5 个未成对电子。

(b) 中心离子 Fe^{3+} 为 d^5 结构，配位场为八面体场。



(c) $[Fe(CN)_6]^{3-}$，强场，分裂能大于电子成对能（$\Delta>P$），低自旋态。

$[FeF_6]^{3-}$，弱场，分裂能小于电子成对能（$\Delta < P$），高自旋态。

(4) 已知$[Co(CN)]^{3-}$的分裂能为$34000cm^{-1}$，成对能为$21000cm^{-1}$，计算其$CFSE$。

解：$[Co(CN)]^{3-}$为六配位八面体构型，d能量分裂为t_{2g}，e_g。由$\Delta = 34000cm^{-1}$，$P = 21000cm^{-1}$得知$\Delta > P$，为强场，Co^{3+}的电子组态为$3d^6$，其电子排布为$(t_{2g})^6(e_g)^0$

$$CFSE = -6E_{t_{2g}} = -[6 \times (-4D_q)] = 24D_q$$

第七章

分子的物理性质及弱化学键

分子的电学性质、磁学性质和分子间作用力是分子的重要物理性质，它们与分子结构有密切的关系。通过对这些性质的认识可以深入了解分子间的作用。

弱化学键主要是指氢键、分子间配键。它们具有方向性和饱和性，表现出化学键的一些特征。但其作用能远远小于化学键能，同分子间作用能接近，所以称为弱化学键。弱化学键虽然键能较小，但对物质的物理化学性质却有较大的影响。

一、本章要点

(1) 分子的电学性质　偶极矩和极化率是分子重要的电学性质。偶极矩起因于分子的静电分布。有永久偶极矩的分子称为极性分子，无永久偶极矩的分子称为非极性分子。极化率的大小反映物质极化的程度。极化率与介电常数、折射率都有着定量关系式。偶极矩、极化率都影响着分子间作用力，偶极矩还决定转动与振动光谱的选律。极化率决定有无拉曼光谱。

(2) 分子的磁学性质　磁矩、磁化率是分子的重要磁学性质。分子的磁学性质起因于“分子电流”。分子中的电子都有轨道运动和自旋运动，因而具有磁矩。分子的永久磁矩是产生顺磁性的原因。磁化率的大小反映了物质磁化的程度，或磁化能力的量度。摩尔顺磁磁化率与分子的电子组态密切相关。

(3) 分子间作用力　有两种类型：一种是范德华力，只考虑分子间静电引力，根据分子极性大小不同，又分为取向力、诱导力、色散力；另一种是兰纳-琼斯势，考虑了分子间吸引与排斥两种力。

（4）弱化学键作用　弱化学键像化学键一样，有饱和性和方向性，但作用能比化学键小得多，却比分子间作用能大些，它是介于分子间作用力与化学键之间的一种作用，故称为弱化学键。主要包括氢键与分子间配键。

二、重要概念

偶极矩，取向极化，变形极化，取向极化率，原子极化率，电子极化率；极化率体积，极化度，摩尔折射度；分子磁矩，磁化率；取向力，诱导力，色散力，兰纳-琼斯势；氢键，分子内氢键，分子间氢键，分子间配键。

三、基本内容

1. 分子的电学性质

（1）偶极矩　若分子的正、负电荷分别为$+q$与$-q$，两中心相距为l，则分子偶极矩μ定义为

$$\mu = ql \tag{7-1}$$

偶极矩μ是一个矢量，方向从正电中心至负电中心。偶极矩的 SI 单位是库仑·米（C·m）。习惯用德拜（D）表示

$$1\mathrm{D} = 3.336\times10^{-30}\,\mathrm{C\cdot m}$$

（2）分子的极化作用与极化率　有永久偶极矩的分子是极性分子，无永久偶极矩的分子是非极性分子。

分子极化＝取向极化＋变形极化

① 取向极化-取向极化率。对于极性分子，在电场作用下，偶极矩方向有按电场方向相反排列的趋势，而热运动则扰乱这种排列，当达到平衡时，分子具有一定的平均偶极矩$\bar{\mu}_\mu$，称为取向偶极矩，这一现象称为取向极化。可以证明$\bar{\mu}_\mu$与分子所在的电场强度E成正比

$$\bar{\mu}_\mu = \alpha_\mu E \tag{7-2}$$

式中，α_μ称为取向极化率，在数值上等于单位电场强度时的取向偶极矩$\bar{\mu}_\mu$。α_μ与永久偶极矩和绝对温度的关系为

$$\alpha_\mu=\frac{\mu^2}{3kT} \tag{7-3}$$

式中，k 是玻尔兹曼常数；α_μ 的单位是 $C \cdot V^{-1} \cdot m^2$。

非极性分子无取向极化，$\alpha_\mu=0$。

② 变形极化-变形极化率。在电场作用下使分子的正、负电中心距离增大的现象，称为变形极化。变形极化产生诱导偶极矩 $\bar{\mu}_d$。可以证明 $\bar{\mu}_d$ 与分子所处的有效电场强度 E 成正比

$$\bar{\mu}_d=\alpha_d E \tag{7-4}$$

式中，α_d 称为变形极化率。

$$\alpha_d=\alpha_e+\alpha_a \tag{7-5}$$

式中，α_a 称为原子极化率，反映分子骨架（分子中的原子核及内层电子）发生变形；α_e 称为电子极化率，反映分子骨架不变，电子云相对分子骨架发生位移。两者都不随温度而变化。这样，对于极性分子，分子极化率 α 表示为

$$\alpha=\alpha_\mu+\alpha_d=\frac{\mu^2}{3kT}+\alpha_e+\alpha_a \tag{7-6}$$

一般随温度而变化的取向极化率所占比例较大。

对于非极性分子，分子极化率 α 表示为

$$\alpha=\alpha_d=\alpha_e+\alpha_a \tag{7-7}$$

(3) 极化率与介电常数的关系　对于非极性分子，极化率与介电常数的关系式称为克劳修斯-莫索第方程

$$\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}\times\frac{M}{\rho}=\frac{L}{3\varepsilon_0}(\alpha_e+\alpha_a) \tag{7-8}$$

式中，ε_r 称为相对介电常数；M 为摩尔质量；ρ 为温度 T 时介质密度；ε_0 为真空介电常数；L 为阿伏加德罗常数。

对于极性分子，极化率与介电常数的关系式称为德拜方程

$$P=\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}\times\frac{M}{\rho}=\frac{L}{3\varepsilon_0}\alpha_d+\frac{L\mu^2}{9\varepsilon_0 k}\times\frac{1}{T} \tag{7-9}$$

式（7-9）的符号与式（7-3）、式（7-8）两式的名称相同。

由 P 对 $\frac{1}{T}$ 作图，由直线的截距和斜率可求出 α_d 和 μ。

(4) 极化率与频率的关系　在光频范围，某频率 ν 的介电常数 $\varepsilon_r(\nu)$ 与介质折射率 $n(\nu)$ 之间的关系为

$$\varepsilon_r(\nu)=n^2(\nu) \tag{7-10}$$

因此，电子极化率与折射率 n 的关系为

$$R_m=\frac{n^2-1}{n^2+2}\times\frac{M}{\rho}=\frac{L\alpha_e}{3\varepsilon_0} \tag{7-11}$$

式（7-11）称为劳伦兹-劳伦如方程式。R_m 称为摩尔折射度。

由式（7-11）可以看出，仅由测定样品的折射率 n 就可以确定电子极化率 α_e。

2. 分子的磁学性质

(1) 磁化率　将物质置于磁场中，能够影响磁场的物质称为磁介质。磁介质在磁场中的磁化程度，用磁化强度矢量 $\vec{M}$ 来描述。$\vec{M}$ 被定义为单位体积分子磁矩的矢量和。实验证明，对于非铁磁性均匀的磁介质，$\vec{M}$ 与磁场强度 H 成正比

$$\vec{M}=\chi_v H \tag{7-12}$$

比例系数 χ_v 称为单位体积磁化率，χ_v 可以看做单位磁场强度下单位体积的磁矩。在 SI 单位中，$\vec{M}$ 与 H 的单位相同都是A·m，所以 χ_v 无单位。

通常 $\chi_v<0$ 的物质称为反磁质，$\chi_v>0$ 的物质称为顺磁质，大部分物质 $|\chi_v|$ 很小（约 10^{-6}）。另外有少数物质 χ_v 值特别大（可达 $10^3\sim10^4$），称为铁磁质。在化学上感兴趣的是顺磁质与反磁质。

化学常用比磁化率 χ_g 与摩尔磁化率 χ_m，分别定义为

$$\chi_g=\frac{\chi_v}{\rho} \tag{7-13}$$

式中，ρ 为物质的密度，$kg\cdot m^{-3}$；χ_g 为单位质量物质磁化能力的量度，$m^3\cdot kg^{-1}$。

摩尔磁化率 χ_m 定义为

$$\chi_m=\chi_g M=\chi_v\frac{M}{\rho}=\chi_v V_m \tag{7-14}$$

式中，M 为摩尔质量，$\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$；$V_m$ 为摩尔体积，$\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$；$\chi_m$ 为 1mol 物质磁化能力的量度，$\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$。

测量磁化率的方法很多，常用古埃（Gaug）的磁天平法。

摩尔磁化率的 SI 单位与 CGSM 单位的换算关系为

$$1\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}(SI)} = \frac{10^6}{4\pi}\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}(CGSM)}$$

（2）分子磁矩　分子中的电子有轨道运动和自旋运动，电子运动要激发磁场。它等效一个圆电流（被称为分子电流）所激发的磁场。分子电流产生的磁矩 μ_m，如同一个具有电流强度 I、面积为 S 的载流线圈具有的磁矩，$\mu_m = IS$，μ_m 称为分子磁矩。

若分子中有未成对电子（开壳层分子），则分子具有永久磁矩。由于电子的轨道运动与核联系很紧密，它阻止电子轨道沿外磁场方向定向，所以轨道磁矩对永久磁矩的贡献很小，几乎全部是电子自旋运动所提供，分子磁矩与未成对电子数 n 的关系为

$$\mu_m = \sqrt{n(n+2)}\mu_B \tag{7-15}$$

式中，μ_B 为玻尔磁子，是磁矢的自然单位。

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-24}\ \mathrm{A \cdot m^2}$$

（3）摩尔顺磁磁化率与分子磁矩的关系　摩尔顺磁磁化率 χ_p 与分子磁矩 μ_m 的关系为

$$\chi_p = \frac{L\mu_m^2\mu_0}{3kT} = \frac{C}{T} \tag{7-16}$$

式（7-16）称为居里定律。C 称为居里常数；k 为玻尔兹曼常数，L 为阿伏加德罗常数；T 为绝对温度；μ_0 为真空磁导率

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}\ \mathrm{N \cdot A^{-2}}$$

将式（7-15）代入式（7-16）得出摩尔顺磁磁化率 χ_p，它与未配对电子 n 的关系为

$$\chi_p = \frac{Ln(n+2)\mu_B^2\mu_0}{3kT} \tag{7-17}$$

由实验测定出 χ_p，根据式（7-17）可以确定出分子的未配对电子数。

3. 分子间作用力

分子间存在着较化学键能小一二数量级，作用范围远大于化学

键长（约 0.3～0.5nm）的相互作用，一般无饱和性和方向性，在分子间普遍存在。分子间这种作用，称为分子间作用力。

分子间作用力本质上是静电作用，它包括长程的吸引力与短程的排斥力。吸引力与 R^{-6} 成正比，排斥力与 R^{-9}～R^{-12} 成正比。

（1）范德华力　范德华力是长程的吸引力。范德华引力有三种：取向力、诱导力和色散力。

① 取向力（葛生力）。极性分子永久偶极矩间的静电吸引作用，称为取向力。平均取向作用能 V_k 为

$$V_k = -\frac{2}{3}\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 kTR^6} \tag{7-18}$$

对于同类分子，$\mu_1=\mu_2=\mu$，则有

$$V_k = -\frac{2}{3}\frac{\mu^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 kTR^6} \tag{7-19}$$

式中，μ_1、μ_2 为相互作用分子的永久偶极矩；R 为偶极矩中心距离；k 为玻尔兹曼常数；T 为绝对温度。

取向作用能 V_k 的特点是与温度 T 成反比，与 R^6 成反比。

非极性分子之间无取向作用力。

② 诱导力（德拜力）。偶极矩与诱导偶极矩之间的静电吸引作用，称为诱导力。

对于极性分子与非极性分子之间的平均诱导作用能 V_D 为

$$V_D = -\frac{\alpha_2^2\mu_1^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 R^6} \tag{7-20}$$

式中，μ_1 为极性分子的偶极矩；α_2 为非极性分子的极化率。对于两极性分子之间平均诱导作用能 V_D 为

$$V_D = -\frac{\alpha_1\mu_2^2+\alpha_2\mu_1^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 R^6} \tag{7-21}$$

若为同种极性分子，则 $\mu_1=\mu_2=\mu$，$\alpha_1=\alpha_2=\alpha$，即

$$V_D = -\frac{2\alpha\mu^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 R^6} \tag{7-22}$$

③ 色散力（伦敦力）。非极性分子之间，因产生瞬时偶极，发生的静电吸引作用，称为色散力。

色散作用能 V_L 为

$$V_L = -\frac{3}{2}\left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}\right)\frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 R^6} \tag{7-23}$$

对于同种分子

$$V_L = -\frac{3}{4}\frac{\alpha^2 I}{(4\pi\varepsilon_0)^2 R^6} \tag{7-24}$$

式中，I 为分子电离能，单位是 $kJ \cdot mol^{-1}$或 eV。其他符号同前。

④ 三种作用能比较。分子间总的范德华力为

$$V = V_k + V_D + V_L \tag{7-25}$$

对于同类分子，分子间作用能为

$$V = -\frac{2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 R^6}\left(\frac{\mu^4}{3kT} + \alpha\mu^2 + \frac{3}{8}\alpha^2 I\right) \tag{7-26}$$

对于极性分子三种作用能都存在。对于非极性分子只有色散能，对于大多数分子而言，色散能是主要的。只有偶极矩很大的分子，如 H_2O、NH_3 等其取向力才是主要的。

(2) 兰纳-琼斯势　兰纳-琼斯势包括分子间长程的吸引力与短程排斥力。记为 LJ (12-6)，表示式为

$$V(R) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R}\right)^6\right] \tag{7-27}$$

式中，R 表示两分子间距离；σ 表示当 $V(R)=0$ 时两分子的最短距离；ε 是势阱深度。ε 与 σ 可由实验求出，ε 一般用 ε/k 表示，k 为玻尔兹曼常数，ε/k 的单位是绝对温度 K。

兰纳-琼斯势目前在化工计算中逐渐被应用。

4. 弱化学键作用

(1) 氢键

① 氢键的定义。氢原子与电负性很大的原子 X 以共价键相结合，还可以同另外一个电负性大的原子 Y 形成一个弱的键 X—H…Y，这种键称为氢键。

② 氢键的特点。

a. 键能一般为 $50 kJ \cdot mol^{-1}$，比化学键能小得多，但比分子间作用力大些。

b. 氢键键长，即 X—Y 之间距离比范德华半径之和小，比共价半径之和大得多。

c. 有饱和性和方向性。

③ 氢键的本质。X—H 基本上是共价键，H…Y 具有分子轨道重叠作用，发生电荷转移，说明了氢键的饱和性和方向性；同时 H…Y 还具有取向力、诱导力和电子间排斥力，这说明氢键包含有分子间作用力成分。

④ 氢键的类型。分子间氢键，分子内氢键。

（2）分子间配键

① 分子间配键的定义。通常由容易给出电子的分子（电子给予体或路易斯碱），同容易接受电子的分子（电子接受体或路易斯酸），两个或多个分子结合成新的分子，被称为分子间配合物。典型的例子如 $BF_3 \leftarrow NH_3$ 配合物。

② 分子间配键的类型

a. 具有非键孤对电子的给予体分子，同具有空轨道的接受体分子之间的作用，如 $R_3N \cdot BCl_3$；

b. 具有成键 π 轨道的给予体分子，同具有反键 σ 轨道的接受体分子之间的作用，如 $C_6H_6 \cdot I_2$；

c. 具有成键 π 轨道的给予体分子，同具有反键 π 轨道的接受体分子之间的作用，如 $C_6H_6 \cdot (CN)_2C{=}C(CN)_2$ 。

③ 分子间配键的特点。分子间配合物键能较低，比分子间作用力大些，较化学键能小得多，介于两者之间。它不同于共价配位键，共价配位键是由一个原子提供一对电子，另一个原子提供空轨道而形成的一种原子间作用，共价配位键通常较分子间力大得多。

四、习题解答

7-1 指出下列分子哪些是极性分子？哪些是非极性分子？

CO；CO_2；NO；NO_2；SO_2；SF_4；CCl_4；$CH_3CH{=}CH_2$；$(CH_3)_2CO$；$(CH_3)_3{-}CH$；（萘）；$H_2N{-}C_6H_4{-}NH_2$

解：分子的极性与结构密切相关，凡属 C_s、C_n 和 C_{nv} 点群的分子有偶极矩，因而有极性，其他点群的偶极矩为零，是非极性分子。

极性分子为 $CO(C_{\infty v})$，$NO(C_{\infty v})$，$NO_2(C_{2v})$，$SO_2(C_{2v})$，$CH_3CH{=}CH_2(C_s)$，H_2N—⟨苯环⟩—NH_2（C_{2v}），$(CH_3)_2CO(C_{2v})$，$SF_4(C_{2v})$，$(CH_3)_3{—}CH(C_{3v})$，其他为非极性分子。

7-2 甲醚的键角 110°，偶极矩 4.31×10^{-30} C·m，已知环氧乙烷的 C—O—C 键角为 61°（忽略 C—H 键矩效应），求环氧乙烷的偶极矩。

解：多原子分子的偶极矩近似等于各键矩的矢量和。甲醚和环氧乙烷的偶极矩与键矩的关系，如图 7-1、图 7-2。

（a）求 CH_3—O 键矩

甲醚分子结构见图 7-1，由图得出

$$\mu(CH_3OCH_3)=2\mu(C—O)\cos\frac{\theta}{2}$$

$$\mu(C—O)=\frac{\mu(CH_3OCH_3)}{2\cos\frac{\theta}{2}}=\frac{4.31\times10^{-30}}{2\cos\frac{110^\circ}{2}}=3.76\times10^{-30}\ \text{C}\cdot\text{m}$$

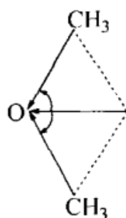


图 7-1 甲醚分子结构

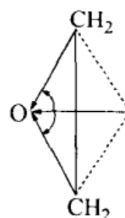


图 7-2 环氧乙烷分子结构

（b）求环氧乙烷偶极矩

环氧乙烷分子结构见图 7-2。忽略 C—H 键矩效应。

$$\mu(CH_2OCH_2)=2\mu(C—O)\cos\frac{\theta}{2}$$

32

$$=2\times3.76\times10^{-30}\cos\frac{61^\circ}{2}$$

$$=6.48\times10^{-30}\ \text{C}\cdot\text{m}$$

7-3 由题 7-2 数据，写出 CH_3OH 的偶极矩 μ 为 C—O—H 键角的函数。若实验测得 $\mu=5.46\times10^{-30}\,C\cdot m$，$\mu(OH)=5.02\times10^{-30}\,C\cdot m$，求键角。

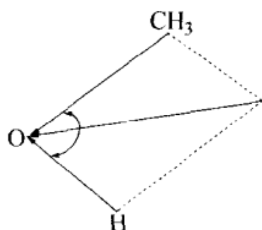


图 7-3 甲醇分子结构

解：CH_3OH 分子结构见图 7-3。设 CH_3OH 分子中 CH_3O 键矩为 μ_1，OH 键矩为 μ_2，键角 $\angle COH=\theta$，则 CH_3OH 的偶极矩 μ 为

$$\mu^2=\mu^2(CH_3O)+\mu^2(OH)+2\mu(CH_3O)\mu(OH)\cos\theta$$

已知 $\mu=5.46\times10^{-30}\,C\cdot m$，$\mu(OH)=5.02\times10^{-30}\,C\cdot m$，$\mu(CH_3O)=3.76\times10^{-30}\,C\cdot m$，代入上式有

$$(5.46\times10^{-30})^2=(3.76\times10^{-30})^2+(5.02\times10^{-30})^2+2\times3.76\times10^{-30}\times5.02\times10^{-30}\cos\theta$$

$$\cos\theta=-0.2524$$

$$\theta=104.62°$$

7-4 已知 C_2H_5Br 的摩尔极化率 P 为 T 的函数（表 7-1）。

表 7-1 P 与 T 的关系

T/K	203	223	243	263	283
$P/10^{-6}m^3\cdot mol^{-1}$	104.2	99.1	94.5	90.5	86.8

求偶极矩与变形极化率。

解：已知德拜方程

$$P=\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}\times\frac{M}{\rho}=\frac{L}{3\varepsilon_0}\left(\alpha_d+\frac{\mu^2}{3kT}\right)$$

根据题中数据作表 7-2，由表 7-2 中数据作 P-$\frac{1}{T}$图，得图 7-4。

表 7-2 T、$\frac{1}{T}$与 P 的关系

T/K	203	223	243	263	283
$\frac{1}{T}/10^{-2}K^{-1}$	0.493	0.448	0.412	0.380	0.353
$P/10^{-6}m^3\cdot mol^{-1}$	104.2	99.1	94.5	90.5	86.8

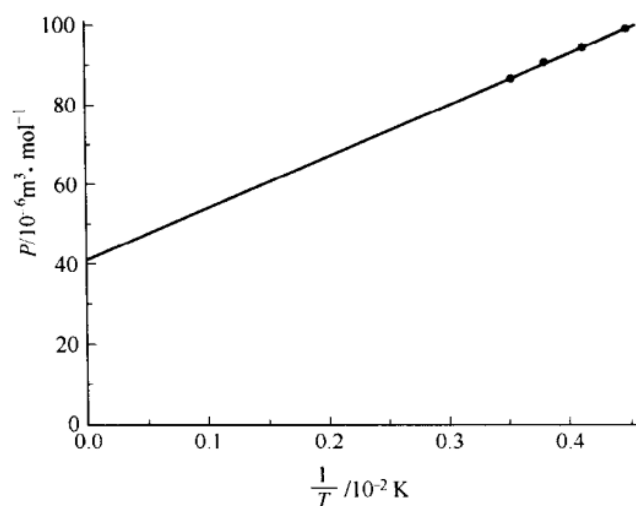


图 7-4 P 与 $\frac{1}{T}$ 的关系

由图 7-4 求得

截距 $b=41.4\times10^{-6}m^3\cdot mol^{-1}$

斜率

$$\tan\alpha=\frac{(89-65)\times10^{-6}}{0.0037-0.0017}$$
$$=12.0\times10^{-3}m^3\cdot K\cdot mol^{-1}$$

据德拜方程得

$$b=\frac{L}{3\varepsilon_0}\alpha_d=41.4\times10^{-6}m^3\cdot mol^{-1}$$

$$\tan\alpha=\frac{L\mu^2}{9\varepsilon_0 k}=12.0\times10^{-3}m^3\cdot K\cdot mol^{-1}$$

由此求出

$$\alpha_d=\frac{3\varepsilon_0 b}{L}=\frac{3\times8.85\times10^{-12}C^2\cdot J^{-1}\cdot m^{-1}\times41.4\times10^6m^3\cdot mol^{-1}}{6.02\times10^{23}mol^{-1}}$$
$$=18.3\times10^{-40}C\cdot V^{-1}\cdot m^2$$
$$=18.3\times10^{-40}C^2\cdot m^2\cdot J^{-1}$$

$$\mu=\sqrt{\frac{12.0\times10^{-3}m^3\cdot K\cdot mol\times9\times8.85\times10^{-12}C^2\cdot J^{-1}\cdot m^{-1}\times1.38\times10^{-23}J\cdot K^{-1}}{6.02\times10^{23}mol^{-1}}}$$
$$=4.68\times10^{-30}C\cdot m$$
$$=1.40D$$

7-5 甲苯的偶极矩为 0.4D，估算三种二甲苯的偶极矩。

解：甲苯的偶极矩可近似地看作 $C-CH_3$ 键的键矩 $\mu(C-CH_3)$，则二甲苯的偶极矩即为 2 个$\mu(C-CH_3)$ 的矢量和，各分子的结构如图 7-5。

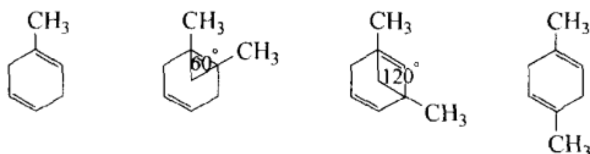


图 7-5 二甲苯的分子结构

已知甲苯的偶极矩为 0.4D，邻二甲苯偶极矩 $\mu_{邻}$ 据图 7-5 得

$$\begin{aligned}\mu_{邻} &= 2\mu_{甲苯}\cos\frac{\theta}{2} \\ &= 2\times0.4\times\cos\frac{60^\circ}{2} \\ &= 2\times0.4\times0.866 \\ &= 0.693\text{D} \\ &= 2.31\times10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}\end{aligned}$$

间二甲苯偶极矩 $\mu_{间}$，据图 7-5 得

$$\begin{aligned}\mu_{间} &= 2\times0.4\times\cos\frac{120^\circ}{2} \\ &= 2\times0.4\times0.5 \\ &= 0.4\text{D} \\ &= 1.33\times10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}\end{aligned}$$

对二甲苯偶极矩 $\mu_{对}$，由分子的对称性可知

$$\mu_{对} = 0$$

7-6 在 101.32kPa、100～180℃范围内水蒸气的相对介电常数由下式给出

$$\varepsilon_r = 1.00785 - 0.3\times10^{-4}t/℃ - 100℃$$

求水分子的偶极矩与体积极化率。

解：在 101.32kPa、100～180℃的水蒸气可视为理想气体，因

此有

$$\frac{M}{\rho}=V_{m}=\frac{RT}{P}, \quad \frac{M}{L\rho}=\frac{RT}{LP}=\frac{kT}{P}$$

德拜方程可以写成

$$A=\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}\times\frac{M}{L\rho}3\varepsilon_0=\alpha_d+\frac{\mu^2}{3kT}$$

也可以写成

$$A=\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}\times\frac{kT}{P}3\varepsilon_0=\alpha_d+\frac{\mu^2}{3kT}$$

$$\frac{k}{P}3\varepsilon_0=\frac{1.38\times10^{-23}\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}}{101.32\times10^{3}\,\text{N}\cdot\text{m}^{-2}}\times3\times8.85\times10^{-12}\,\text{C}^2\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$=3.62\times10^{-39}\,\text{C}^2\cdot\text{m}^2\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

由公式

$$\varepsilon_r=1.00785-0.3\times10^{-4}\times t/℃-100℃$$

计算出 ε_r，进而计算出不同温度的数据（见表 7-3）。

表 7-3　不同温度的数据

t/℃	T/K	ε_r	$A/10^{-39}\text{C}^2\cdot\text{m}^2\cdot\text{J}^{-1}$	$\frac{1}{T}/\text{K}^{-1}$
100	373	1.00785	3.52	0.00268
120	393	1.00725	3.43	0.00254
140	413	1.00665	3.31	0.00242
160	433	1.00625	3.16	0.00231
180	453	1.00545	2.97	0.00221

以 A 对 $\frac{1}{T}$ 作图（见图 7-6），由图求得斜率与截距分别为

$$\tan\alpha=\frac{(3.45-1.95)\times10^{-39}}{(2.60-1.33)\times10^{-3}}=1.18\times10^{-36}\,\text{C}^2\cdot\text{m}^2\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{K}$$

$$b=4.7\times10^{-40}\,\text{C}^2\cdot\text{m}^2\cdot\text{J}^{-1}$$

$$=4.7\times10^{-40}\,\text{C}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^2$$

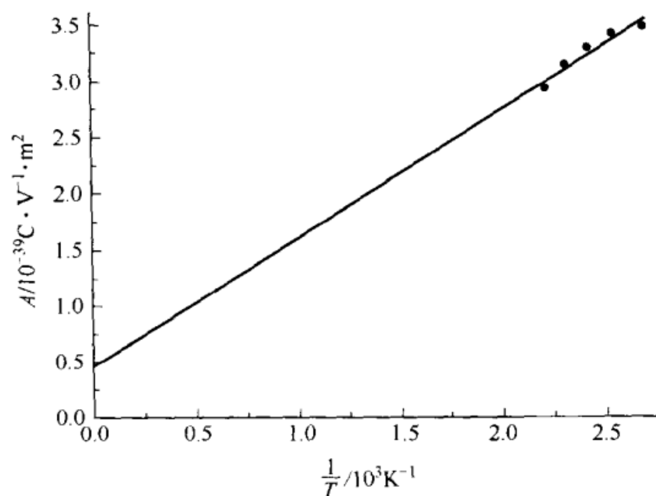


图 7-6　A 与$\frac{1}{T}$关系

由斜率求得偶极矩 μ

$$\frac{\mu^2}{3k}=1.18\times10^{-36}\mathrm{C^2\cdot m^2\cdot J^{-1}\cdot K}$$

$$\mu=(3\times1.38\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}\times1.18\times10^{-36}\mathrm{C^2\cdot m^2\cdot J^{-1}\cdot K})^{\frac{1}{2}}$$

$$\mu=6.99\times10^{-30}\mathrm{C\cdot m}$$

由截距求得变形极化率

$$\alpha_d=4.7\times10^{-40}\mathrm{C\cdot V^{-1}\cdot m^2}$$

已知极性分子极化率 α 可表示为

$$\alpha=\alpha_d+\frac{\mu^2}{3kT}=\alpha_d+\alpha_\mu$$

如果选任一温度 $T=373$K，代入有关数据得

$$\alpha=4.7\times10^{-40}+\frac{(6.99\times10^{-30})^2}{3\times1.38\times10^{-23}\times373}$$

$$=36.3\times10^{-40}\mathrm{C\cdot V^{-1}\cdot m^2}$$

极化率体积为

$$\alpha'=\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}=\frac{36.3\times10^{-40}\mathrm{C\cdot V^{-1}\cdot m^2}}{4\times3.14\times8.85\times10^{-12}\mathrm{C\cdot V^{-1}\cdot m^{-1}}}=3.27\times10^{-29}\mathrm{m^3}$$

其他几个温度的 α 与 α' 计算结果见表 7-4。

表 7-4　不同温度时极化率（α）与极化率体积（α'）

t/℃	T/K	$\alpha_\mu/10^{-40}$C·V^{-1}·m^2	$\alpha/10^{-40}$C·V^{-1}·m^2	$\alpha'/10^{-29}$m^3
100	373	31.6	35.1	3.27
120	393	30.0	33.5	3.01
140	413	28.6	32.1	2.89
160	433	27.3	30.8	2.77
180	453	26.0	29.5	2.65

7-7　氯苯的偶极矩为 1.51D，体积极化率为 1.23×10^{-23}cm^3，取密度为 1.1732g·cm^{-3}，试计算在 25℃时的相对介电常数。

解：氯苯是极性分子。表示极化率与介电常数的方程式应为德拜方程

$$\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}\times\frac{M}{\rho}=\frac{L}{3\varepsilon_0}\left(\alpha_d+\frac{\mu^2}{3kT}\right)=\frac{L}{3\varepsilon_0}\alpha \qquad (1)$$

由已知数据知

$$\mu=1.51\text{D}=1.51\times3.336\times10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$$
$$=5.037\times10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$$

分子量　$M=112.5\times10^{-3}$kg·mol^{-1}

$$\rho=1.1732\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}=1.1732\times10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$$
$$\alpha'=1.23\times10^{-23}\text{cm}^3=1.23\times10^{-29}\text{m}^3$$
$$\alpha=4\pi\varepsilon_0\times1.23\times10^{-29}\text{m}^3$$
$$=4\times3.14\times8.85\times10^{-12}\text{C}^2\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\times1.23\times10^{-29}\text{m}^3$$
$$=136.72\times10^{-41}\text{C}^2\cdot\text{m}^2\cdot\text{J}^{-1}$$
$$\alpha=\alpha_d+\frac{\mu^2}{3kT}$$

代入式（1）得

$$\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}=\frac{L\rho}{3\varepsilon_0 M}\alpha$$
$$=\frac{6.02\times10^{23}\text{mol}^{-1}\times1.1732\times10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}{3\times8.85\times10^{-12}\text{C}^2\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\times112.5\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}\times$$
$$136.72\times10^{-41}\text{C}^2\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{m}^2=0.3233$$

$\varepsilon_r - 1 = 0.3233(\varepsilon_r + 2)$

$\varepsilon_r = 2.433$

7-8 已知氯苯、苯甲醛、对氯苯甲醛的偶极矩分别为 $5.30\times 10^{-30}\mathrm{C\cdot m}(\mu_1)$，$9.94\times 10^{-30}\mathrm{C\cdot m}(\mu_2)$，$6.67\times 10^{-30}\mathrm{C\cdot m}(\mu)$，求 μ_1 与 μ_2 的夹角 θ。

解：据公式 $\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2\cos\theta$

$$\cos\theta = \frac{\mu^2 - \mu_1^2 - \mu_2^2}{2\mu_1\mu_2}$$

$$= \frac{(6.67\times 10^{-30}\mathrm{C\cdot m})^2 - (5.30\times 10^{-30}\mathrm{C\cdot m})^2 - (9.94\times 10^{-30}\mathrm{C\cdot m})^2}{2\times 5.30\times 10^{-30}\mathrm{C\cdot m}\times 9.94\times 10^{-30}\mathrm{C\cdot m}}$$

$= -0.7821$

$\theta = 141.45°$

7-9 已知 SO_2 在 101.32kPa 恒压条件下，273K 时介电常数 ε_r 是 1.00993，在 373K 时为 1.00569，求 SO_2 的偶极矩。若 S—O 键矩为 2.8D，求 O—S—O 键角。

解：(a) 求 SO_2 的偶极矩

$$\frac{M}{\rho} = V_m = \frac{RT}{P}$$

已知 SO_2 是极性分子，选用德拜方程

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2}\times\frac{M}{\rho} = \frac{L}{3\varepsilon_0}\left(\alpha_d + \frac{\mu^2}{3kT}\right)$$

可写成

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2}\times\frac{kT}{P}3\varepsilon_0 = \alpha_d + \frac{\mu^2}{3kT}$$

当 $T = 273\mathrm{K}$，有

$$\frac{1.00993 - 1}{1.00993 + 2}\times\frac{1.38\times 10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}\times 273\mathrm{K}\times 3\times 8.85\times 10^{-12}\mathrm{C^2\cdot J^{-1}\cdot m^{-1}}}{101.32\times 10^3\mathrm{N\cdot m^{-2}}}$$

$$= \alpha_d + \frac{\mu^2}{3\times 1.38\times 10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}\times 273\mathrm{K}}$$

$$3.257\times 10^{-39}\mathrm{C^2\cdot m^2\cdot J^{-1}} = \alpha_d + \frac{\mu^2}{1.13\times 10^{-20}\mathrm{J}} \qquad (1)$$

当 $T = 373\mathrm{K}$，有

$$\frac{1.00569-1}{1.00569+2}\times\frac{1.38\times10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}\times373\,\mathrm{K}\times3\times8.85\times10^{-12}\,\mathrm{C^2\cdot J^{-1}\cdot m^{-1}}}{101.32\times10^{3}\,\mathrm{N\cdot m^{-2}}}$$

$$=\alpha_d+\frac{\mu^2}{3\times1.38\times10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}\times373\,\mathrm{K}}$$

$$2.553\times10^{-39}\,\mathrm{C^2\cdot m^2\cdot J^{-1}}=\alpha_d+\frac{\mu^2}{1.54\times10^{-20}\,\mathrm{J}} \qquad (2)$$

式（1）一式（2）得

$$0.704\times10^{-39}\,\mathrm{C^2\cdot m^2\cdot J^{-1}}=0.236\times10^{20}\,\mathrm{J^{-1}}\mu^2$$

$$\mu=5.46\times10^{-30}\,\mathrm{C\cdot m}$$

（b）求 O—S—O 键角

$$\mu_{SO_2}=2\mu_{SO}\cos\frac{\theta}{2}$$

$$5.46\times10^{-30}\,\mathrm{C\cdot m}=2\times2.8\times3.336\times10^{-30}\,\mathrm{C\cdot m}\cos\frac{\theta}{2}$$

$$\cos\frac{\theta}{2}=0.2928$$

$$\frac{\theta}{2}=72.97$$

$$\theta=145.9^\circ$$

7-10 在 298K、波长 600nm 的光，在苯中的折射率是 1.498，已知苯的密度 $\rho=0.874\times10^3\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，求苯的平均极化率。

解：根据劳伦兹-劳伦如方程式

$$R_m=\frac{n^2-1}{n^2+2}\times\frac{M}{\rho}=\frac{L\alpha_e}{3\varepsilon_0}$$

代入有关数据得

$$R_m=\frac{n^2-1}{n^2+2}\times\frac{M}{\rho}=\frac{L\alpha_e}{3\varepsilon_0}$$

$$R_m=\frac{1.498^2-1}{1.498^2+2}\times\frac{78.1\times10^{-3}}{0.874\times10^3}=26.2\times10^{-6}\,(\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}})$$

$$R_m=\frac{L\bar{\alpha}}{3\varepsilon_0}$$

$$\bar{\alpha}=\frac{3\times26.2\times10^{-6}\times8.85\times10^{-12}}{6.02\times10^{23}}$$

$$=1.16\times10^{-39}(\mathrm{C\cdot V^{-1}\cdot m^2})$$

7-11 溴化氢在 273K、101.32kPa 相对介电常数为 1.00313，偶极矩为 $2.604\times10^{-30}\mathrm{C\cdot m}$，求溴化氢的变形极化率。

解：由于溴化氢为极性分子，选用德拜方程

$$\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}\times\frac{M}{\rho}=\frac{L}{3\varepsilon_0}\left(\alpha_d+\frac{\mu^2}{3kT}\right)$$

$$\frac{M}{\rho}=V_m=\frac{RT}{P}$$

代入上式得

$$\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}\times\frac{RT}{P}\times\frac{3\varepsilon_0}{L}=\left(\alpha_d+\frac{\mu^2}{3kT}\right)$$

$$\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}\times\frac{kT}{P}3\varepsilon_0-\frac{\mu^2}{3kT}=\alpha_d$$

代入有关数据

$$\frac{1.00313-1}{1.00313+2}\times\frac{1.38\times10^{-23}\times273\mathrm{K}\times3\times8.85\times10^{-12}}{101.32\times10^3}-$$

$$\frac{(2.604\times10^{-30})^2}{3\times1.38\times10^{-23}\times273}=\alpha_d$$

$$\alpha_d=1.03\times10^{-39}-0.6\times10^{-39}$$

$$\alpha_d=0.43\times10^{-39}\mathrm{C\cdot V^{-1}\cdot m^2}$$

7-12 O_2(g) 的顺磁磁化率遵守居里定律，在 300K、压力为 101.32kPa，磁化率 $\chi_p=3.45\times10^{-3}\mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$，$O_2$(g) 的永久磁矩 μ_m 是多少？它表示多少个未配对电子自旋？

解：摩尔顺磁磁化率 χ_p 与分子磁矩 μ_m 的关系有

$$\chi_p=\frac{L\mu_m^2\mu_0}{3kT}$$

得到

$$\mu_m=\left(\frac{3kT\chi_p}{L\mu_0}\right)^{\frac{1}{2}}\tag{1}$$

由于本题是 CGSM 单位，换成 SI 单位

$$1\,m^3\cdot mol^{-1}(SI)=\frac{10^6}{4\pi}cm^3\cdot mol^{-1}(CGSM)$$

$$\mu_0=4\pi\times10^{-7}N\cdot A^{-2}$$

代入有关数据

$$\mu_m=\left[\frac{3\times1.38\times10^{-23}J\cdot K^{-1}\times300K\times\dfrac{3.45\times10^{-3}cm^3\cdot mol^{-1}}{(10^6/4\pi)cm^3\cdot mol^{-1}}}{6.02\times10^{23}mol^{-1}\times4\pi\times10^{-7}N\cdot A^{-2}}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$=26.68\times10^{-24}A\cdot m^2$$

分子磁矩与未成对电子数 n 的关系

$$\mu_m=\sqrt{n(n+2)}\mu_B \tag{2}$$

式中，μ_B 为玻尔磁子。

$$\mu_B=9.274\times10^{-24}A\cdot m^2$$

由式（1）已求得的分子磁矩转化成用 μ_B 为单位表示

$$\mu_m=\frac{26.68\times10^{-24}A\cdot m^2}{9.274\times10^{-24}A\cdot m^2}$$

$$=2.88\mu_B$$

代入式（2）得

$$2.88\mu_B=\sqrt{n(n+2)}\mu_B$$

求得

$$n=2.05$$

$$n\approx2$$

7-13 25℃，$CuSO_4\cdot5H_2O$ 的磁化率 $\chi_p=1.46\times10^{-3}cm^3\cdot mol^{-1}$，$Cu^{2+}$ 离子的电子组态如何？

解：已知 $\chi_p=1.46\times10^{-3}cm^3\cdot mol^{-1}(CGSM)$

变成 SI 单位

$$\chi_p(m^3\cdot mol^{-1})=\frac{1.46\times10^{-3}cm^3\cdot mol^{-1}}{\dfrac{10^6}{4\pi}cm^3\cdot mol^{-1}}$$

$$=1.46\times10^{-9}\times4\pi m^3\cdot mol^{-1}$$

根据公式

$$\mu_m=\left(\frac{3kT\chi_p}{L\mu_0}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$=\left(\frac{3\times1.38\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}\times298\mathrm{K}\times1.46\times10^{-9}\times4\pi\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}}{6.02\times10^{23}\mathrm{mol^{-1}}\times4\pi\times10^{-7}\mathrm{N\cdot A^{-2}}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$=17.3\times10^{-24}\mathrm{A\cdot m^2}$$

将 μ_m 转化成以 μ_B 为单位

$$\mu_m=\frac{17.3\times10^{-24}\mathrm{A\cdot m^2}}{9.274\times10^{-24}\mathrm{A\cdot m^2}}=1.87\mu_B$$

$$1.87\mu_B=\sqrt{n(n+2)}\mu_B$$

$$n=1.12$$

$$n\approx1$$

Cu^{2+} 离子的电子组态为［KKLL3d⁹］

7-14 水的偶极矩 $\mu=6.18\times10^{-30}\mathrm{C\cdot m}$，在 273K，两个水分子相距多远，使其取向作用能等于 kT。

解：同是 H_2O 分子，取向力公式为

$$V_K=-\frac{2}{3}\frac{\mu^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2kTR^6}$$

根据题意

$$kT=-\frac{2}{3}\frac{\mu^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2kTR^6}$$

$$R=\left[-\frac{2}{3}\frac{\mu^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2(kT)^2}\right]^{\frac{1}{6}}$$

代入有关数据

$$R=\left[-\frac{2}{3}\times\frac{(6.18\times10^{-30}\mathrm{C\cdot m})^2}{(4\times3.14\times8.85\times10^{-12}\mathrm{C^2\cdot J^{-1}\cdot m^{-1}})^2}\times\frac{(6.18\times10^{-30}\mathrm{C\cdot m})^2}{(1.38\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}\times273\mathrm{K})^2}\right]^{\frac{1}{6}}$$

$$=(0.554\times10^{-56})^{\frac{1}{6}}\mathrm{m}$$

$$=0.42\times10^{-9}\mathrm{m}$$

$$=0.42\mathrm{nm}$$

7-15 水的极化体积 $\alpha'=\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}=1.48\times10^{-30}\,m^3$，两个水分子距离 $R=325\,pm$ 时，求其诱导作用能。

解：同是 H_2O 分子，诱导力公式为

$$V_D=-\frac{2\alpha\mu^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2R^6}$$

已知

$$\alpha'=\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}=1.48\times10^{-30}\,m^3$$

$$\alpha=4\pi\varepsilon_0\alpha'$$

代入上式

$$V_D=-\frac{2\times4\pi\varepsilon_0\alpha'\mu^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2R^6}$$

水分子偶极矩 $\mu=6.18\times10^{-30}\,C\cdot m$

代入有关数据

$$V_D=-\frac{2\times1.48\times10^{-30}\,m^3\times(6.18\times10^{-30}\,C\cdot m)^2}{4\times3.14\times8.85\times10^{-12}\,C^2\cdot J^{-1}\cdot m^{-1}\times(3.25\times10^{-10}\,m)^6}$$

$$=-8.63\times10^{-22}\,J$$

7-16 已知 Ne、Ar 的极化体积分别为 $0.392\times10^{-30}\,m^3$、$1.630\times10^{-30}\,m^3$，电离能分别为 21.47eV、159.6eV。分别求相同原子间及不同原子间的伦敦作用能。

解：(a) 求相同分子间伦敦作用能

相同分子间伦敦力为

$$V_L=-\frac{3}{4}\frac{\alpha^2I}{(4\pi\varepsilon_0)^2R^6}$$

极化体积 $\alpha'=\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}=0.392\times10^{-30}\,m^3$

所以上式可写成

$$V_L=-\frac{3}{4}\frac{\alpha'^2I}{R^6}$$

Ne 原子的范德华半径为 $1.54\times10^{-10}\,m$

代入有关数据

$$V_{\mathrm{L}}(\mathrm{Ne})=-\frac{3}{4}\frac{(0.392\times10^{-30}\mathrm{m}^3)^2\times21.47\mathrm{eV}}{(1.54\times10^{-10}\mathrm{m}\times2)^6}$$

$$=-0.002898\mathrm{eV}$$

$$=-0.002898\mathrm{eV}\times1.602\times10^{-19}\mathrm{J/eV}$$

$$=-4.6\times10^{-22}\mathrm{J}$$

Ar 原子的范德华半径为 $1.92\times10^{-10}\mathrm{m}$，极化体积为 $\alpha'=1.630\times10^{-30}\mathrm{m}^3$

$$V_{\mathrm{L}}(\mathrm{Ar})=-\frac{3}{4}\frac{(1.630\times10^{-30}\mathrm{m}^3)^2\times159.6\mathrm{eV}}{(1.92\times10^{-10}\mathrm{m}\times2)^6}$$

$$=-0.0992\mathrm{eV}$$

$$=-0.0992\mathrm{eV}\times1.602\times10^{-19}\mathrm{J/eV}$$

$$=-0.159\times10^{-19}\mathrm{J}$$

$$=-1.59\times10^{-20}\mathrm{J}$$

(b) 求不同原子间伦敦作用能

$$V_{\mathrm{L}}(\mathrm{Ar\text{-}Ne})=-\frac{3}{2}\frac{I_1I_2}{I_1+I_2}\times\frac{\alpha_1\alpha_2}{(4\pi\varepsilon_0)^2R^6}$$

$$V_{\mathrm{L}}(\mathrm{Ar\text{-}Ne})=-\frac{3}{2}\frac{I_1I_2}{I_1+I_2}\times\frac{\alpha_1'\alpha_2'}{R^6}$$

代入有关数据

$$V_{\mathrm{L}}(\mathrm{Ar\text{-}Ne})=-\frac{3}{2}\times\frac{21.47\times159.6}{21.47+159.6}\times\frac{0.392\times10^{-30}\times1.630\times10^{-30}}{[(1.54+1.92)\times10^{-10}]^6}$$

$$=-0.0106\mathrm{eV}$$

$$=-0.0106\mathrm{eV}\times1.602\times10^{-19}\mathrm{J/eV}$$

$$=-1.70\times10^{-21}\mathrm{J}$$

7-17 氮分子间的作用能为 $V=AR^{-6}+BR^{-9}$，已知 $A=1.99\times10^{-77}\mathrm{J\cdot m^6}$，$B=9.90\times10^{-106}\mathrm{J\cdot m^9}$，求氮分子间作用能为 $1kT$、$10kT$ 时两分子的最近距离为多少？

解：(a) 氮分子间作用能为 $1kT$，则有

$$kT=AR^{-6}+BR^{-9} \tag{1}$$

式中

$$A=1.99\times10^{-77}\,\mathrm{J\cdot m^6},\quad B=9.90\times10^{-106}\,\mathrm{J\cdot m^9}$$

设

$$x=R^{-3} \tag{2}$$

代入式（1）得

$$Bx^3+Ax^2-kT=0 \tag{3}$$

再设

$$x=y-\frac{A}{3B} \tag{4}$$

代入式（3）得

$$y^3-\frac{1}{3}\left(\frac{A}{B}\right)^2y+\frac{2}{27}\left(\frac{A}{B}\right)^3-\frac{kT}{B}=0$$

将 A、B 数值代入，并设 $T=298\mathrm{K}$，由上式得到

$$y^3-1.35\times10^{56}y-3.55\times10^{84}=0 \tag{5}$$

变成如下三次方程

$$y^3+py+q=0 \tag{6}$$

根据三次方程解法，该方程的根为

$$y_1=\sqrt[3]{-\frac{q}{2}+\sqrt{\left(\frac{q}{2}\right)^2+\left(\frac{p}{3}\right)^3}}+\sqrt[3]{-\frac{q}{2}-\sqrt{\left(\frac{q}{2}\right)^2+\left(\frac{p}{3}\right)^3}} \tag{7}$$

由本题只求 y_1 就可以，对比式（5）、式（6）得

$$p=-1.35\times10^{56},q=-3.55\times10^{84}$$

将 p，q 值代入（7）式

$$y_1=\sqrt[3]{\frac{3.55\times10^{84}}{2}+\sqrt{\left(\frac{-3.55\times10^{84}}{2}\right)^2+\left(\frac{-1.35\times10^{56}}{3}\right)^3}}+\sqrt[3]{\frac{3.55\times10^{84}}{2}-\sqrt{\left(\frac{-3.55\times10^{84}}{2}\right)^2+\left(\frac{-1.35\times10^{56}}{3}\right)^3}}$$

$$\begin{aligned}y_1&=1.52\times10^{28}+0.29\times10^{28}\\&=1.81\times10^{28}\end{aligned}$$

将 y_1 值及 A、B 数据代入式（4）

$$x_1 = 1.81\times10^{28} - \frac{1.99\times10^{-77}}{3\times9.90\times10^{-106}}$$
$$= (1.81-0.67)\times10^{28}$$
$$= 1.14\times10^{28}$$

再代入式（2）得

$$R^{-3} = 1.14\times10^{28}$$
$$R = 0.44\times10^{-3}\,\mathrm{m} = 4.4\times10^{-4}\,\mathrm{m}$$

（b）氮分子间作用能为 $10kT$，则有

$$10kT = AR^{-6} + BR^{-9}$$

根据式（1）中的解法得

$$Bx^3 + Ax^2 - 10kT = 0$$
$$y^3 - \frac{1}{3}\left(\frac{A}{B}\right)^2 y + \frac{2}{27}\left(\frac{A}{B}\right)^3 - \frac{10kT}{B} = 0$$

代入有关数据得

$$y^3 - 1.35\times10^{56}y - 40.94\times10^{84} = 0$$

$$y_1 = \sqrt[3]{\frac{40.94\times10^{84}}{2} + \sqrt{\left(-\frac{40.94\times10^{84}}{2}\right)^2 + \left(\frac{-1.35\times10^{56}}{3}\right)^3}} + \sqrt[3]{\frac{40.94\times10^{84}}{2} - \sqrt{\left(-\frac{40.94\times10^{84}}{2}\right)^2 + \left(\frac{-1.35\times10^{56}}{3}\right)^3}}$$
$$= 3.45\times10^{28}$$

$$x_1 = 3.45\times10^{28} - \frac{1.99\times10^{-77}}{3\times9.90\times10^{-106}}$$
$$= 3.45\times10^{28} - 0.67\times10^{28}$$
$$= 2.78\times10^{28}$$
$$R^{-3} = 2.78\times10^{28}$$
$$R = 0.33\times10^{-3}\,\mathrm{m} = 3.3\times10^{-4}\,\mathrm{m}$$

7-18 求 1mol 氮分子在 200K 和 10MPa 时，氮分子间的平均距离，再求 1mol 氮分子的兰纳-琼斯作用能。

解：

$$pV_{\mathrm{m}} = RT$$
$$V_{\mathrm{m}} = \frac{RT}{p}$$

代入有关数据

$$V_m=\frac{8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 200\text{K}}{10\times 10^6\text{N}\cdot\text{m}^{-2}}$$
$$=1.66\times 10^{-4}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

N_2 分子的体积为

$$V_{N_2}=\frac{1.663\times 10^{-4}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}}{6.02\times 10^{23}\text{mol}^{-1}}$$
$$=2.76\times 10^{-28}\text{m}^3$$

把 N_2 分子看成球形

$$\frac{4}{3}\pi r^3=2.76\times 10^{-28}\text{m}^3$$

$$r=0.404\times 10^{-9}\text{m}=0.404\text{nm}$$

N_2 的平均距离 $R=2r=2\times 0.404\text{nm}=0.808\text{nm}$，求兰纳-琼斯作用能

$$V(R)=4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right]$$

由表 7-6（教材）查得

$$\frac{\varepsilon}{k}=91.5\text{K}$$

$$\varepsilon=91.5\text{K}\times 1.38\times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$=126.3\times 10^{-23}\text{J}$$

$$\sigma=3.68\times 10^{-10}\text{m}$$

代入上式求 $V(R)$

$$V(R)=4\times 126.3\times 10^{-23}\text{J}\left[\left(\frac{3.68\times 10^{-10}\text{m}}{8.08\times 10^{-10}\text{m}}\right)^{12}-\left(\frac{3.68\times 10^{-10}\text{m}}{8.08\times 10^{-10}\text{m}}\right)^{6}\right]$$
$$=-4.47\times 10^{-23}\text{J}$$

五、补充习题解答

1. 填空题

（1）凡是低自旋配合物一定是反磁性的。这一说法是否正确____________________。

（2）铁的两种配合物 A 为 $K_3[Fe(CN)_6]$，B 为 Na_3FeF_6，它们的摩尔磁化率大小关系为 χ_m(A) ________ χ_m(B)，d-d 跃迁波长大小关系 λ(A) ________ λ(B)。

（3）水和乙醚的表面能为 72.8×10^{-7} J·cm^{-2} 和 17.1×10^{-7} J·cm^{-2}，产生差异的原因是________________。

（4）氢键 x—H…y 的键长是指____________两原子间距离。

（5）分子内氢键对熔点、沸点的影响是__________________，分子间氢键对熔点、沸点的影响是____________________。

（6）写出 B_2 的电子组态________________________________，其磁性是________________。

（7）氢键与范德华力最大差异是______________________。

（8）为什么 O_2 是顺磁性的____________________________。为什么 N_2 是反磁性的________________________________。

（9）已知$[Mn(CN)_6]^{3-}$磁矩为 2.8B.M.，根据价键理论，该化合物形成时中心离子的价层电子分布为____________，杂化轨道类型是__________________，空间构型______________________，根据晶体场理论，该配合物中心离子的 d 电子分布为__________，其晶体场分裂能和电子配对能的大小关系是________，也就是说该化合物是________自旋化合物。

答案：（1）不对；（2）<，<；（3）水分子间有较强的氢键，乙醚分子间没有；（4）x—y；（5）分子内氢键熔点、沸点低，分子间氢键熔点、沸点高；（6）$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x})^1(\pi_{2p_y})^1$，顺磁性；（7）氢键具有饱和性和方向性；（8）氧分子的电子组态是$[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^1(\pi_{2p_y}^*)^1]$，具有开壳层结构，有两个单电子，所以是顺磁性的；氮分子的组态是$[(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2]$，具有闭壳层结构，无单电子，所以是反磁性的；（9）$3d^4$，d^2sp^3，正八面体，$t_{2g}4$ ↑↓ ↑ ↑，$\Delta>P$，低。

2. 选择题

（1）含奇数个电子的分子或自由基在磁性上

A　一定是顺磁性　　　B　一定是反磁性

C　可为顺磁性或反磁性

(2) 下列分子中哪一个磁性最大

A　N_2^+　　B　Li_2　　C　B_2　　D　O_2^-

(3) $[FeF_6]^{3-}$配离子的磁矩为

A　$3\mu_B$　　B　$5\mu_B$　　C　$2.5\mu_B$　　D　$5.9\mu_B$

(4) 下列离子中磁性最大的是

A　$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$　　B　$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$

C　$[Co(NH_3)_6]^{3+}$　　D　$[Cr(H_2O)_6]^{2-}$

(5) Fe的原子序数为26，化合物$K_3[FeF_6]$的磁矩为$5.9\mu_B$，而$K_3[Fe(CN)_6]$的磁矩为$1.7\mu_B$，产生这种差别的原因是

A　铁在这两种化合物中有不同的氧化数

B　CN^-比F^-引起的晶体场分裂能大

C　氟比碳或氮具有更大的电负性

D　$K_3[FeF_6]$不是配位化合物

(6) 分子间范德华力与分子间距离的关系正比于

A　$\frac{1}{R}$　　B　$\frac{1}{R^2}$　　C　$\frac{1}{R_3}$　　D　$\frac{1}{R^6}$

(7) 已知C_2N_2分子偶极矩为零，下列说法正确的是

A　是线性分子　　　B　存在Π_4^4共轭体系

C　反磁性　　　D　C—C键比乙烷中的C—C键长

(8) 下面四种离子中为顺磁性的是

A　NO^+　　B　NO^-　　C　CN^-　　D　O_2^-

(9) 下列化合物中哪个是极性分子

A　BF_3　　B　C_6H_6　　C　SO_2　　D　CH_4

(10) 下列物质在基态时为反磁性的是

A　O_2^{2-}　　B　O_2　　C　NO　　D　O_2^-

(11) 下列哪一组偶极矩为零

A　ClF_3和CH_3^-　　B　SO_3和CH_3^+

C　AsH_3和CH_3^-　　D　ClF_3和SO_3^{2-}

(12) 不存在分子间或分子内氢键的分子是

A NH_3　　B 对羟基苯甲酸

C CF_3H　　D HNO_3

(13) 下列哪个配合物的磁矩最大

A 六氰合钴（Ⅲ）离子　　B 六氰合铁（Ⅲ）离子

C 六氨合钴（Ⅲ）离子　　D 六水合锰（Ⅱ）离子

E 六氨合钴（Ⅱ）离子

(14) 同核双原子分子是没有极性的，下列同核多原子分子中有极性的是

A I_3^-　　B N_3^-　　C O_3　　D P_4

(15) 下列分子中，偶极距不为零的是

A $BeCl_2$　　B BF_3　　C NF_3　　D SO_3

答案：(1) A；(2) C；(3) D；(4) B；(5) B；(6) D；(7) A；(8) B，D；(9) C；(10) A；(11) B；(12) D；(13) D；(14) C；(15) C

3. 问答题

(1) 分子极化率细分为几种类型？何种极化率与温度有关？写出其关系式。

答：分子极化率 α 可表示为 $\alpha=\alpha_\mu+\alpha_d=\frac{\mu^2}{3kT}+\alpha_e+\alpha_a$

式中，α_μ 为取向极化率；α_d 为变形极化率，α_d 又分为电子极化率 α_e 和原子极化率 α_a。

其中取向极化率与温度有关，它与温度关系为

$$\alpha_\mu=\frac{\mu^2}{3kT}$$

(2) 分子极化率与摩尔极化度的关系如何？

答：摩尔极化度 P 与极化率 α 的关系为 $P=\frac{L}{3\varepsilon_0}\alpha$

式中，L 为阿伏加德罗常数；ε_0 为真空介电常数。

$$\alpha=\alpha_\mu+\alpha_e+\alpha_a$$

相应极化度为

变形极化度 $P_d=\frac{L}{3\varepsilon_0}\alpha_d$

电子极化度 $P_e=\frac{L}{3\varepsilon_0}\alpha_e$

原子极化度 $P_a=\frac{L}{3\varepsilon_0}\alpha_a$

取向极化度 $P_\mu=\frac{L}{3\varepsilon_0}\alpha_\mu$

(3) 在低、中、高电场中各存在何种分子极化率？在可见光区存在哪种分子极化率？

答：对于低频电场（$\nu<10^{10}$ Hz）分子的取向，电子和原子极化率都存在。

对于中频电场（ν 在 $10^{10}\sim10^{14}$ Hz 之间）极性分子来不及随电场的快速变化而取向，所以取向极化率 $\alpha_\mu=0$，只有 α_d 存在。

对于高频电场（$\nu>4\times10^{14}$ Hz），原子极化跟不上电场变化，$\alpha_a=0$，只有质量很轻的电子能对外电场的快速变向相适应，所以只有电子极化率 α_e 存在。

可见光区属于高频电场，只有电子极化率存在。

(4) 什么是极化率体积？它与分子体积的关系如何？

答：极化率体积 α'定义为 $\alpha'=\frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}$

因为分子极化率 α 的单位为 $C\cdot V^{-1}\cdot m^2$。这一单位使用起来不方便，而 ε_0 的单位为 $C\cdot V^{-1}\cdot m^{-1}$，所以 α'的单位为立方米（m^3），因此称 α'为极化率体积。极化率体积与分子体积呈平行关系。

(5) 何谓反磁质、顺磁质、铁磁质？写出顺磁物质的摩尔磁化率 χ_m 与摩尔顺磁化率 χ_p、摩尔反磁化率 χ_s 的关系，说明其原因。

答：单位体积磁化率为 χ_v，$\chi_v<0$ 的物质称为反磁质，$\chi_v>0$ 的物质称为顺磁质，大部分物质 $|\chi_v|$ 很小（约 10^{-6}），还有少数物质 χ_v 值很大（可达 $10^3\sim10^4$）称为铁磁质。

因为所有物质都有反磁化率，即不仅反磁质有反磁化率，顺磁质也有反磁化率。不过顺磁质的顺磁化率比反磁化率大得多，所以

才显出顺磁性，因此顺磁物质的摩尔磁化率 χ_m 等于摩尔顺磁化率 χ_p 与摩尔反磁化率 χ_s 之和。

$$\chi_m = \chi_p + \chi_s$$

(6) 解释一切物质都有反磁性质的原因？

答：分子中的电子都有轨道运动和自旋运动。对于闭壳层分子，分子中的电子都是自旋成对的，它们没有永久磁矩。在外加磁场作用下，电磁自旋仍然双双偶合在一起，净的自旋矩为零。但是，电子的轨道运动，在外磁场作用下，诱导出一个与外场方向相反净的轨道磁矩，磁场撤除以后，随即消失。闭壳层分子的电子都有轨道运动，在外磁场作用下都能产生诱导磁矩，因而宏观上表现为反磁性。因为一切分子都具有闭壳层（如内层电子），所以一切分子都具有反磁性质。

(7) 为什么分子的永久磁矩几乎全部由电子自旋运动产生？

答：分子中有未成对电子（开壳层电子），则具有净的磁矩，这样的分子具有永久磁矩。由于电子的轨道运动与核联系得很紧密，它阻止电子轨道运动沿外磁场方向定向，所以轨道磁矩的贡献很小。分子的永久磁矩几乎全部都由电子自旋运动提供。

(8) 写出分子间作用力的特点。

答：(a) 作用能较小，一般较化学键能小一二个数量级。

(b) 作用范围远大于化学键长，约 300～500pm。

(c) 无饱和性、方向性。

(d) 在分子间普遍存在。

分子间作用力的本质是静电作用力，它包括长程的吸引力与短程的排斥力。吸引力与 R^{-6} 成正比，排斥力与 $R^{-9} \sim R^{-12}$ 成正比。

(9) 为什么硫化物和磷化物一般不存在结晶水？

答：因为不能形成 O—H…S 及 O—H…P 氢键。

(10) 根据什么推断分子间存在色散力。它产生的原因是什么？

答：产生取向作用、诱导作用至少有一个分子是极性分子，然而许多非极性分子，仍然有吸引作用存在，并且作用能不算小。还有极性分子间相互作用能，若由取向作用和诱导作用能计算，结果

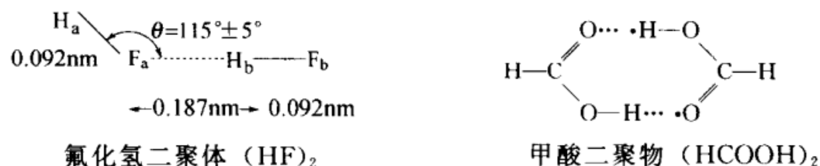
小于实验测定值，这些都说明分子间还存在第三种作用能——色散能。

非极性分子虽然没有永久偶极矩，但电子与原子核的运动方向和位移大小在不断变化，因而可能产生瞬时正、负电荷中心不重合，形成瞬时偶极矩。由分子瞬时偶极矩间的静电吸引作用产生的作用力，称为色散力。

不仅非极性分子能产生瞬时偶极矩，极性分子也能产生瞬时偶极矩。所以色散力对每种分子都存在。

（11）氢键存在的根据与氢键的本质是什么？

答：实验证明，氟化氢、甲酸、乙酸形成二聚物，破坏二聚体需要较大的能量，如破坏甲酸二聚体需要50kJ · mol^{-1}。这一数值超过一般范德华引力。对 $(HF)_2$，甲酸二聚体衍射法测得结构为



氟化氢二聚体 $(HF)_2$　　　　甲酸二聚物 $(HCOOH)_2$

这表明在 $(HF)_2$ 有 H—F···H 键形成，在 $(HCOOH)_2$ 及 $NaHCO_3$ 晶体中有 O—H···O 键形成，这种类型的键称为氢键。

乙醇（CH_3CH_2OH）和二甲醚（$CH_3—O—CH_3$）是同分异构物，但乙醇的沸点是 78℃，汽化热是 42.8kJ · mol^{-1}，二甲醚的沸点是 −24℃，汽化热是 18.9kJ · mol^{-1}。可以看出乙醇的沸点、汽化热比二甲醚大得多，如此大的差别，难以用一般范德华引力来说明。其原因是乙醇形成 O—H···O 氢键，而二甲醚碳上的氢难以形成氢键。

氢键的本质：对于氢键 X—H···Y，其中 X−H 基本上是共价键，而 H···Y 具有分子轨道的重叠作用，发生电荷转移，这说明了氢键的饱和性和方向性；同时 H···Y 还具有取向力、诱导力和电子间排斥力，这说明氢键包含有分子间作用力成分。

（12）分子间配键与共价配位键有何不同？

答：分子间配键由分子结合而成。通常由容易给出电子的分子（电子给予体或路易斯碱），同容易接受电子的分子（电子接受体或路易斯酸），两个或多个分子形成新的分子。共价配位键是由一个原子提供一对电子，另一个原子提供空轨道而形成的一种原子间作用。共价配位键能较分子间力大得多。而分子间配合物键能较低，比分子间作用能大些，较化学键能小得多。

（13）解释醌氢醌分子的结构。

答：把等摩尔的对苯醌与氢醌溶液混合在一起，可制得醌氢醌。以前认为是氢键把两种分子结合在一起，但用氢醌醚或六甲基苯代替氢醌也能形成类似的化合物。氢醌醚或六甲基苯不具备形成氢键的条件。这表明两种分子不是氢键结合，实际上是两种分子中 π 分子轨道相互作用的结果。

氢醌用最高占有 π 分子轨道（HOMO）与对苯醌最低空的 π 分子轨道（LUMO）发生重叠，两个轨道在离域区域内重叠，形成分子间配键。如图 7-7所示。

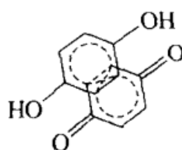


图 7-7 醌氢醌的结构

（14）R_4NOH 是强碱，而 R_3NHOH 和氨水都是弱碱，试用氢键理论解释。

答：在 R_4NOH 分子中的 N 原子上已经没有可供与 H_2O 分子中的 O 形成氢键的 H 存在，不可能形成 N—H…O 氢键，取而代之的是斥电子基 R，故 N 上给电子能力很强，即碱性很强，甚至比 NaOH 还要强。

R_3NHOH 分子中的 N 原子上有一可与 O 形成氢键的 H，N 原子上孤对电子给电子能力减弱，即碱性减弱。在 R_3NHOH 分子中，有与 N 原子连接的可形成氢键的 H 原子，而 N 上的孤对电子对必须用来供给 N—H 基生成的氢键 N—H…O，所以给电子能力

很弱，即为弱碱。

4. 计算题

（1）已知乙酸（CH_3COOH）的密度为 $1.046kg \cdot m^{-3}$，摩尔折射度 $R_m=12.75\times10^{-3}m^3 \cdot mol^{-1}$，求乙酸的折射率 n。

解：由劳伦兹-劳伦如方程知

$$R_m=\frac{n^2-1}{n^2+2}\times\frac{M}{\rho} \tag{1}$$

乙酸的分子量

$$M=16.00\times2+12.01\times2+1.008\times4$$
$$=60.05\times10^{-3}kg \cdot mol^{-1}$$

摩尔体积

$$V_m=\frac{M}{\rho}=\frac{60.05\times10^{-3}kg \cdot mol^{-1}}{1.046kg \cdot m^{-3}}$$
$$=57.41\times10^{-3}m^3 \cdot mol^{-1}$$

代入式（1）得

$$R_m=\frac{n^2-1}{n^2+2}V_m$$

$$n=\left(\frac{V_m+2R_m}{V_m-R_m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

代入有关数据

$$n=\left(\frac{57.41\times10^{-3}m^3 \cdot mol^{-1}+2\times12.75\times10^{-3}m^3 \cdot mol^{-1}}{57.41\times10^{-3}m^3 \cdot mol^{-1}-12.75\times10^{-3}m^3 \cdot mol^{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
$$=1.3625$$

（2）试计算有三个未配对电子的金属配合物在室温（25℃）下的摩尔顺磁化率。

解：由摩尔顺磁化率公式

$$\chi_p=\frac{Ln(n+2)\mu_B^2\mu_0}{3kT}$$

已知 $n=3$，$\mu_B=9.274\times10^{-24}A \cdot m^2$，$\mu_0=4\times3.14\times10^{-7}N \cdot A^{-2}$代入上式得

$$\chi_p=\frac{6.02\times10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}\times3\times(3+2)\times(9.274\times10^{-24}\,\mathrm{A\cdot m^2})^2\times4\times3.14\times10^{-7}\,\mathrm{N\cdot A^{-2}}}{3\times1.38\times10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}\times298\mathrm{K}}$$

$$=7.91\times10^{-8}\,\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$$

(3) 证明一气体（折射率接近于 1），折射率与压力的关系为 $n=1+\left(\frac{2\pi\alpha_e}{kT}\right)p$。试说明如何从测量气体的折射率推演出极化率体积。

证明：由劳伦兹-劳伦如方程

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\times\frac{M}{\rho}=\frac{L\alpha_e}{3\varepsilon_0},\ V_m=\frac{M}{\rho}$$

可写成

$$\frac{(n-1)(n+1)}{n^2+2}V_m=\frac{L4\pi\alpha_e}{3\times4\pi\varepsilon_0}$$

摩尔体积 $V_m=\frac{RT}{p}=\frac{LkT}{p}$，$\alpha_e'=\frac{\alpha_e}{4\pi\varepsilon_0}$，又由于 $n\approx1$，代入上式，经变换得

$$\frac{2\times(n-1)}{3}=\frac{4\pi\alpha_e'}{3kT}p$$

$$n-1=\frac{2\pi\alpha_e'}{kT}p$$

$$n=1+\frac{2\pi\alpha_e'}{kT}p \qquad (1)$$

证毕

式（1）也可变换成

$$\frac{(n-1)kT}{2\pi p}=\alpha_e'$$

由上式看出，在一定温度 T、压力 p 的情况下，测量气体折射率 n 可求得极化率体积 α_e'。

(4) 计算 S═C═O 中 C═S 键的键矩，已知 $\mu_{sco}=2.40\times10^{-30}\,\mathrm{C\cdot m}$，$\mu_{co}=9.01\times10^{-30}\,\mathrm{C\cdot m}$。

解：方法 1　S═C═O 为直线分子，根据矢量求和可知

$$\mu_{cs}=\mu_{sco}-\mu_{co}$$

$$=2.4\times10^{-30}\,\mathrm{C\cdot m}-9.01\times10^{-30}\,\mathrm{C\cdot m}$$

$$=-6.61\times10^{-30}\,\mathrm{C\cdot m}$$

负号表示 μ_{cs} 的方向与 μ_{co} 相反，所以 μ_{cs} 为 $6.61\times10^{-30}\mathrm{C\cdot m}$

方法 2：

$$\mu_{sco}^2=\mu_{co}^2+\mu_{cs}^2+2\mu_{co}\mu_{cs}\cos180°$$

代入数据得

$$(2.40\times10^{-30}\mathrm{C\cdot m})^2=(9.01\times10^{-30}\mathrm{C\cdot m})^2+(\mu_{cs})^2+2\times9.01\times10^{-30}\mathrm{C\cdot m}\cdot\mu_{cs}$$

$$\mu_{cs}^2-18.02\mu_{cs}+75.42=0$$

解二次方程求得

$$\mu_{cs}=-6.61\times10^{-30}\mathrm{C\cdot m}$$

（5）HBr 偶极矩是 $2.61\times10^{-30}\mathrm{C\cdot m}$，在 273K、101.32kPa 条件下的介电常数是 1.00313，求 HBr 的变形极化率（$\varepsilon_0=8.854\times10^{-12}\mathrm{C\cdot m^{-1}}$）。

解：HBr 是极性分子，介电常数与极化率的关系服从德拜方程

$$\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}\times\frac{M}{\rho}=\frac{L}{3\varepsilon_0}\left(\alpha_d+\frac{\mu^2}{3kT}\right)$$

$$\frac{M}{\rho}=V_m=\frac{RT}{p}=\frac{LkT}{p}$$

代入上式得

$$\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}\times\frac{kT}{p}\times3\varepsilon_0-\frac{\mu^2}{3kT}=\alpha_d$$

代入有关数据

$$\frac{1.00313-1}{1.00313+2}\times\frac{1.38\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}\times273\mathrm{K}\times3\times8.85\times10^{-12}\mathrm{C\cdot V^{-1}\cdot m^{-1}}}{101.32\mathrm{kPa}}-\frac{(2.61\times10^{-30}\mathrm{C\cdot m})^2}{3\times1.38\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}\times273\mathrm{K}}=\alpha_d$$

解得

$$\alpha_d=10.29\times10^{-40}\mathrm{C\cdot V^{-1}\cdot m^2}-6.02\times10^{-40}\mathrm{C\cdot V^{-1}\cdot m^2}$$
$$=4.27\times10^{-40}\mathrm{C\cdot V^{-1}\cdot m^2}$$

（6）在 20℃，四氯化碳对 $\lambda=589\mathrm{nm}$ 的光的折射率是 1.4607，求四氯化碳在此频率下的极化率（20℃ 下，四氯化碳的密度

1.5939g·cm^{-3}，C 的相对原子质量为 12，Cl 的相对原子质量为 35.5)。

解：由劳伦兹-劳伦如方程

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\times\frac{M}{\rho}=\frac{L\alpha_e}{3\varepsilon_0}$$

得极化率 α_e

$$\alpha_e=\frac{n^2-1}{n^2+2}\times\frac{3\varepsilon_0 M}{L\rho}$$

代入有关数据

$$\alpha_e=\frac{(1.4607)^2-1}{(1.4607)^2+2}\times\frac{154\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times3\times8.85\times10^{-12}\text{C}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}}{1.5939\times10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\times6.02\times10^{23}\text{mol}^{-1}}$$

$$=11.7\times10^{-40}\text{C}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^2$$

(7) Debye 测得氨在 292.2K 和 387.0K 的摩尔极化度分别为 57.57cm^3·mol^{-1}和 44.49cm^3·mol^{-1}，求氨的偶极矩和极化率。

解：摩尔极化度

$$P=\frac{L}{3\varepsilon_0}\left(\alpha_d+\frac{\mu^2}{3kT}\right)$$

设 α_d 与 μ 不随温度而变化，有

$$P_1=\frac{L}{3\varepsilon_0}\left(\alpha_d+\frac{\mu^2}{3kT_1}\right)$$

$$P_2=\frac{L}{3\varepsilon_0}\left(\alpha_d+\frac{\mu^2}{3kT_2}\right)$$

$$P_1-P_2=\frac{L\mu^2}{9\varepsilon_0 k}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$\mu=\left[\frac{(P_1-P_2)9\varepsilon_0 k}{L}\Big/\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)\right]^{\frac{1}{2}}$$

代入有关数据得

$$\mu=\left[\frac{\dfrac{(57.57-44.49)\times9\times8.85\times10^{-12}\times1.38\times10^{-23}}{6.02\times10^{23}}}{\dfrac{1}{292.2}-\dfrac{1}{387.0}}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$=5.34\times10^{-31}\text{C}\cdot\text{m}$$

第八章

分子光谱

本章主要介绍光谱分析的基本原理。

分子光谱是近代化学用来测定分子的组成、结构及其含量的重要方法之一。同时还可测定一些与分子结构有关的物理量，如原子核间距离、力常数和分子的转动惯量等。目前，分子光谱普遍应用于科学研究与工业生产中。特别是红外光谱在测定有机物结构、紫外光谱在定量分析方面获得广泛的应用。

分子光谱只与分子的转动能 E_r、振动能 E_v 和电子运动能 E_e 有关。实验告诉人们，这些运动相互作用很小，基本上可以分别考虑，所以可以认为分子能量 E 为

$$E = E_e + E_v + E_r \tag{8-1}$$

这三种能量的变化是量子化的，因此当分子吸收或发射光时，才能产生相应的分子光谱。从能量大小来说

$$E_e > E_v > E_r$$

分子转动能级之间的跃迁产生的光谱称为转动光谱。这种光谱在远红外或微波区，故称为远红外光谱或微波谱。

分子振动能级之间的跃迁产生的光谱称为振动光谱。这种光谱在近红外区，一般称为红外光谱，文献中简记为 IR。

分子中电子能级之间的跃迁产生的光谱称为电子光谱。这种光谱位于紫外和可见光区，称为紫外-可见光谱，文献中简记为 UV-Vis。

一、本章要点

① 初步认识分子光谱图及纵坐标、横坐标的表示法。

② 首先介绍双原子分子转动、振动光谱，提出模型，解薛定谔方程，得到体系的能量，给出跃迁选律。比较计算结果与实验结果，进一步修正模型得到更接近实际的结果。

本书对于双原子转动光谱采用刚性转子模型。对于双原子振动光谱采用谐振子模型，因它与实验结果偏差较大，对其进行修正，提出非谐振子模型。

③ 对于多原子光谱，重点介绍振动光谱的基础知识及应用。概要介绍拉曼光谱。

④ 简单介绍多原子分子的紫外-可见光谱及其应用。

二、重要概念

远红外或微波谱，红外光谱，紫外-可见光谱；谱线，谱带，谱带系；透射率 T，吸光度 A，摩尔吸光系数；自由刚性转子模型，振动常数；谐振子模型，非谐振子模型，莫斯势能函数，离解能，平衡离解能，零点振动能；P 支，R 支，Q 支；简正振动，伸缩振动，弯曲振动；基频，倍频，合频，差频；红外活性；特征谱带区，指纹区；拉曼位移，瑞利线，斯托克斯线，反斯托克斯线；发色团，助色团。

三、基本内容

1. 初步认识分子光谱图及纵坐标、横坐标的表示法

转动光谱-远红外光谱或微波谱见图 8-1；振动光谱-红外光谱见图 8-2；高分辨的振动-转动光谱见图 8-3；紫外光谱见图 8-4。

吸收光谱有以下几种表示法。

① 以透射率 T 为纵坐标（常写成百分比形式 $T\%$），以波长 λ（或波数 $\tilde{\nu}$）为横坐标表示。透射率 T 定义为透射光强 I 与入射光强 I_0 之比

$$T=\frac{I}{I_0} \tag{8-2}$$

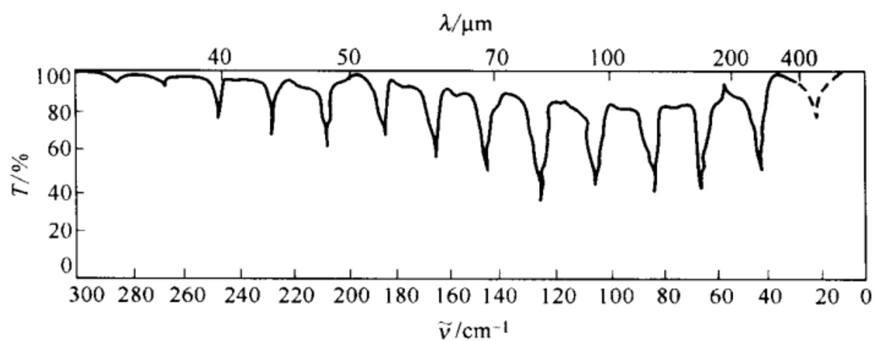


图 8-1　氯化氢气体的远红外光谱

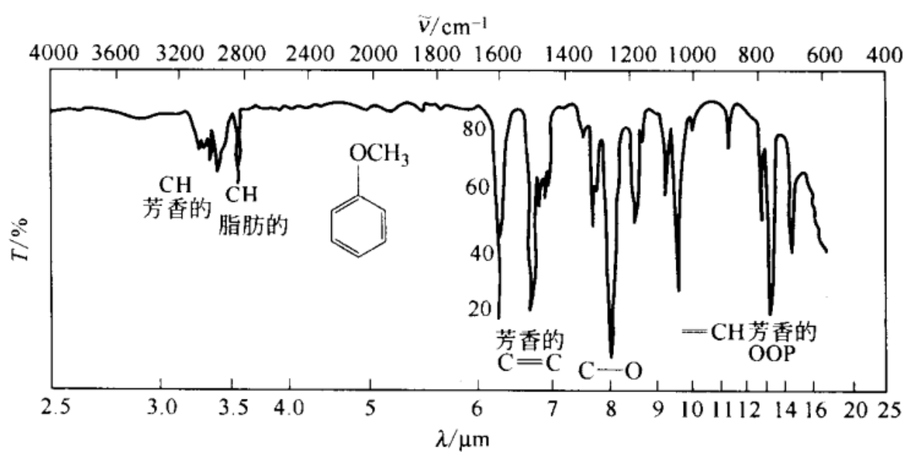


图 8-2　苯甲醚的远红外光谱

OOP：面外弯曲振动

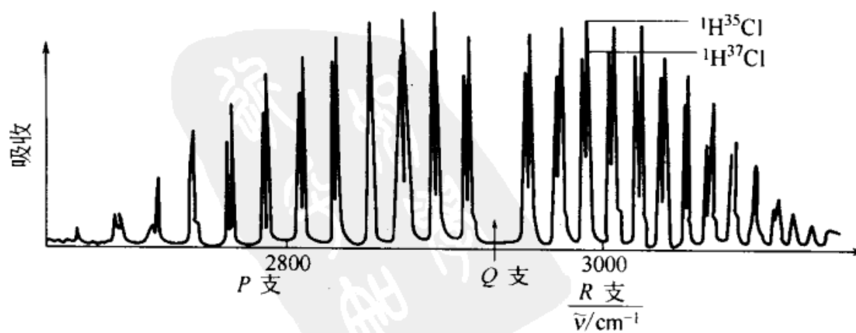


图 8-3　氯化氢的高分辨振动-转动光谱

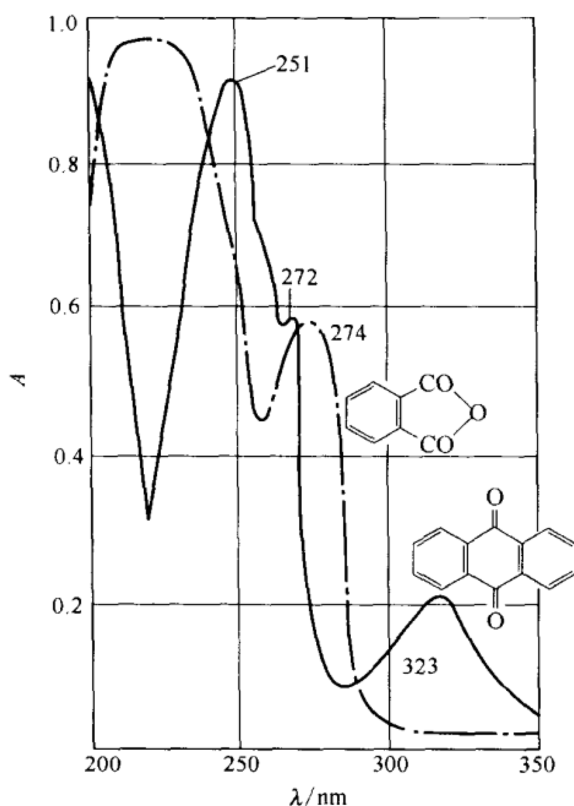


图 8-4 蒽醌及邻苯二甲酸酐的紫外吸收光谱

波数 $\tilde{\nu}$ 定义为

$$\tilde{\nu}=\frac{1}{\lambda} \tag{8-3}$$

其单位用 cm^{-1}，称为倒易厘米。见图 8-1、图 8-2。

② 以吸光度 A 为纵坐标，以波长 λ 为横坐标表示。吸光度 A 定义为

$$A=\varepsilon c l \tag{8-4}$$

式中，c 为样品浓度；l 为样品池液层厚度。当 c 以 $mol \cdot dm^{-3}$，l 以 cm 为单位，则 ε 称为摩尔吸光系数，单位为 $dm^{-3} \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$。

③ 以 ε（或 $\lg\varepsilon$）为纵坐标，以波长 λ（或波数 $\tilde{\nu}$）为横坐标

表示。

2. 双原子分子的转动光谱

(1) 刚性转子模型　将分子中质量为 m_1 和 m_2 的两个原子视为体积忽略不计的质点；原子核间距离 R_e 恒定，$R_e=R_1+R_2$；系统绕通过质心并垂直质心连线的轴转动，这样的系统称为刚性转子，见图 8-5。

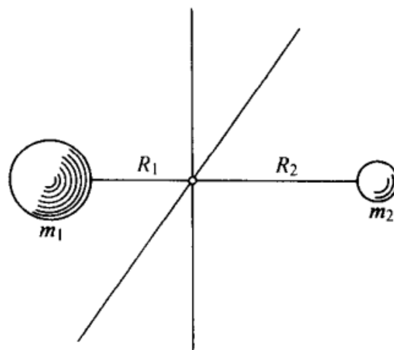


图 8-5　刚性转子

(2) 自由刚性转子模型　系统势能 $V=0$ 的刚性转子模型称为自由刚性转子模型。其哈密顿算符为

$$\hat{H}=\frac{1}{2I}\hat{M}^2 \tag{8-5}$$

式中，$\hat{M}^2$ 为角动量平方算符；I 为转动惯量。

$$I=\mu R_e^2 \tag{8-6}$$

式中，μ 是折合质量。

$$\mu=\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} \tag{8-7}$$

自由刚性转子的薛定谔方程为

$$\hat{H}\psi=E_r\psi \tag{8-8}$$

解薛定谔方程求得系统的转动能级 E_r

$$E_r=J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} \qquad J=0,1,2,3,\cdots \tag{8-9}$$

式中，J 称为转动量子数，这表明转动能量是量子化的。

(3) 转动跃迁选律

① 极性分子 $\Delta J=\pm 1$，只有相邻能级间才能产生转动跃迁。

② 对于非极性分子 $\Delta J=0$，无转动光谱跃迁。

将选律应用于能量公式 (8-9)，由允许的跃迁 $J\rightarrow J+1$，得到能级差 ΔE_r 为

$$\Delta E_r=E_r(J+1)-E_r(J)=\frac{h^2}{4\pi^2 I}(J+1)$$

跃迁时吸收光的波数

$$\tilde{\nu}=\frac{\Delta E_r}{ch}=\frac{h}{4\pi^2 Ic}(J+1) \quad (8\text{-}10)$$

$$=2B(J+1)$$

式中

$$B=\frac{h}{8\pi^2 Ic}=\frac{h}{8\pi^2 \mu R_e^2 c} \quad (8\text{-}11)$$

式中，B 称为转动常数，表征分子的特征。由式（8-10）看出，当 $J=0,1,2,3,\cdots$，转动分子所吸收光的波数为

$$J:\quad 0\to 1 \quad \tilde{\nu}_{0\to 1}=2B(0+1)=2B$$

$$1\to 2 \quad \tilde{\nu}_{1\to 2}=2B(1+1)=4B$$

$$2\to 3 \quad \tilde{\nu}_{2\to 3}=2B(2+1)=6B$$

可见相邻谱线间的波数差 $\Delta\tilde{\nu}$ 相等

$$\Delta\tilde{\nu}=2B$$

根据式（8-11）由转动常数 B 可求转动惯量 I，进而可求核间距 R_e。

3. 双原子分子的振动光谱

（1）谐振子模型　双原子分子在其平衡核间距附近的振动可近似视为谐振动，通常称为谐振子模型。谐振子的势能为

$$V=\frac{1}{2}K(R-R_e)^2 \quad (8\text{-}12)$$

式中，K 是力常数。若令 $x=R-R_e$，则式（8-12）变为

$$V=\frac{1}{2}Kx^2 \quad (8\text{-}13)$$

由此得到谐振子的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\times\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{1}{2}Kx^2\psi=E_v\psi \quad (8\text{-}14)$$

式中，μ 为谐振子折合质量。

解薛定谔方程式（8-14）求得谐振子振动能 E_v 为

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu_e \quad v=0,1,2,\cdots \quad (8\text{-}15)$$

式中，v 称为振动量子数。式（8-15）表明谐振子的能量是量

子化的，当 $v=0$ 时得

$$E_0=\frac{1}{2}h\nu_e \tag{8-16}$$

这是量子力学谐振子的最低能量，称为零点能。它表明即使温度下降到绝对零度，振动能也不为零。

式中，ν_e 是谐振子的固有频率

$$\nu_e=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \tag{8-17}$$

（2）谐振动跃迁选律

① 极性分子 $\Delta v=\pm 1$，只有相邻能级才能产生振动跃迁。

② 对于非极性分子 $\Delta v=0$，无振动光谱。

将选律用于式（8-15），允许跃迁为 $v\rightarrow v+1$，得到能级差为

$$\begin{aligned}\Delta E_v &= E(v+1)-E(v)\\ &=\left(v+1+\frac{1}{2}\right)h\nu_e-\left(1+\frac{1}{2}\right)h\nu_e=h\nu_e\end{aligned} \tag{8-18}$$

所以吸收光的波数为

$$\tilde{\nu}=\frac{\Delta E}{hc}=\frac{\nu_e}{c}=\tilde{\nu}_e=\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}} \tag{8-19}$$

从式（8-19）看出，$\tilde{\nu}_e$ 与振动量子数 v 无关，等于分子的固有频率 ν_e 除以光速 c，这表明任何两相邻能级间的跃迁所得谱线的波数都是相同的，只能吸收或发射一种波长的光，即谐振动光谱仅有一条谱线。

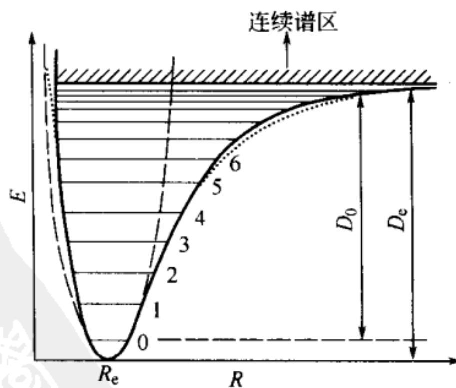


图 8-6 双原子分子的势能曲线和振动能级
（虚线为谐振子位能曲线；点线为莫斯势能曲线）

（3）谐振子模型的检验

图 8-6 中的实曲线表示典型双原子分子实验曲线和振动能级。图中的虚线是谐振子势能曲线，呈抛物线型。可见谐振子近似只在平衡核间距 R_e 附近的很小范围，同实验曲线相符合。当

分子振动比较激烈，即 $R—R_e$ 的差值较大时，已经明显地偏离了实验曲线。这说明采用谐振子势能式（8-12）表示双原子实际振动势能偏差太大。要想取得满意的结果，应该选用同分子振动势能相符合的势能函数，其中之一是莫斯势能（Morse）函数，如图 8-6 点线所示，它与实验曲线较好地一致。表达式为

$$V=D_e\{1-\exp[-\beta(R-R_e)]\}^2 \qquad (8\text{-}20)$$

式中，D_e 为平衡离解能；β为莫斯参数。

（4）非谐振子模型　以莫斯势能函数作为双原子分子振动势能的模型属于非谐振子模型。用式（8-20）作势能，求解薛定谔方程，得到非谐振子模型的振动能公式

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu_e-\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 hx_e\nu_e \qquad (8\text{-}21)$$

x_e 称为非谐振常数，其值很小，$x_e<1$，例如氯化氢 $x_e=0.01723$。

量子力学给出非谐振子模型振动光谱的选律为：

① 极性分子 $\Delta v=\pm1,\pm2,\pm3,\cdots$

② 非极性分子 $\Delta v=0$，没有振动光谱。

由此导出非谐振子从振动量子数 v 跃迁到 v'（v'是较高振动能级的量子数）时所吸收光的波数 $\tilde{\nu}$：

$$\tilde{\nu}=\frac{E'_v-E_v}{hc}=(v'-v)\tilde{\nu}_e-\left[\left(v'+\frac{1}{2}\right)^2-\left(v+\frac{1}{2}\right)^2\right]x_e\tilde{\nu}_e \qquad (8\text{-}22)$$

对于相邻能级间 $v\to v+1$ 的跃迁，其波数为

$$\tilde{\nu}=[1-2x_e(v+1)]\tilde{\nu}_e \qquad v=0,1,2,3,\cdots \qquad (8\text{-}23)$$

可以看出能级间隔不是等间距的，随着量子数增加，波数变小，谱带靠近，这与图 8-6 中实验结果是一致的，还解释了泛音谱带。非谐振子模型是成功的。

4. 多原子分子的振动光谱

含有两个原子以上的分子称为多原子分子。多原子分子的振动比双原子分子复杂。但是，可将其振动分解成各若干基本振动之和，称基本振动为简正模式或简正振动。把复杂的振动，分解成若干谐振动就便于研究了。

（1）简正模式的数目　简正振动的数目等于分子振动自由度的数目。若一个分子含有 N 个原子，对于非线性分子振动自由度的数目为 $3N-6$，对于线性分子为 $3N-5$。

（2）简正模式的类型　分为伸缩振动和弯曲振动两大类。

① 伸缩振动。分子键长改变、键角不变的振动称为伸缩振动。对于具有 N 个原子的非环状分子，有 $N-1$ 个伸缩振动。

② 弯曲振动。分子键长不变、键角改变的振动称为弯曲振动或变形振动。从分子的自由度数目减去伸缩振动的数目，所得之差为弯曲振动。

③ 吸收峰的数目。理论上吸收峰的数目等于分子的自由度数，对于 N 个原子的分子可能有 $3N-6$ 或 $3N-5$ 个峰，但下列因素使吸收峰数目减少。

a. 不引起偶极矩变化的简正模式；

b. 频率完全相同的振动；

c. 强而宽的峰覆盖与它频率相近弱而窄的吸收峰；

d. 吸收峰落在红外区以外；

e. 吸收强度太弱无法测量。

也有使吸收峰增加的因素，如倍频、合频、差频峰的产生。但这些峰跃迁几率较少，峰的强度较弱。

5. 拉曼光谱简介

（1）拉曼光谱原理　一定频率的单色入射光穿越样品时，根据光子理论一些光子与样品分子发生碰撞，其中有一小部分光子改变了传播方向，这种现象称为光的散射。在少数散射光子中，有的失去部分能量给分子，使光子的频率略低于入射光的频率；有的从分子中获得能量，使其频率略高于入射光的频率，这样的散射称为拉曼散射。

设入射光的波数为 $\tilde{\nu}_i$，拉曼散射光的波数为 $\tilde{\nu}_s$，则

$$\Delta\tilde{\nu}=\tilde{\nu}_s-\tilde{\nu}_i \tag{8-24}$$

$\Delta\tilde{\nu}$ 称为拉曼波数位移。$\Delta\tilde{\nu}$ 的波数一般为 $100\sim3000\text{cm}^{-1}$，分别相当于远红外和近红外光谱的频率。对应于样品分子转动能级与振动能级的变化。

$\Delta\tilde{\nu}$ 不随入射光频率而变化，而与样品分子的振动、转动能级有关，这就是利用拉曼光谱进行分子结构分析和定性测量的依据。因此拉曼光谱是表征分子转动、振动能级特性的一种方法。

光的散射与分子的极化率变化有关。

分子在振动过程中若极化率恒定不变，无振动拉曼光谱。只要在振动过程中极化率发生变化，故无论是极性分子还是非极性分子都有振动拉曼光谱。

分子的极化率可由三个互相垂直的分量组成。无论极性分子或非极性分子，只要这三个分量不同，在转动过程中极化率就能发生变化，所以才有转动拉曼光谱。

（2）拉曼光谱的特点

① 拉曼光谱低波数测量范围宽，常规测量范围为 40～4000cm^{-1}，特别是低于 650cm^{-1}的低频区，红外光谱的测定有困难，但拉曼光谱仪可以方便地测定。

② 激光拉曼光谱在可见光区域内研究分子振动光谱，而红外光谱则是在红外光区进行光谱的吸收研究。这样，激光拉曼光谱仪较红外光谱仪大大降低了对样品池、单色仪和检测器等光学元件的要求。由于玻璃能够全部透射拉曼散射光，所以就可以用普通玻璃作样品池进行测试，这是红外光谱所不及的。

③ 水的拉曼光谱很弱，因此拉曼光谱适于水溶液的研究。由于水是优良溶剂，有些样品不能脱离水介质，这样就可以很方便地测试水溶液样品的激光拉曼光谱。水对红外光吸收很强，能产生强烈干扰，故不易用红外光谱仪测水溶液样品。

④ 拉曼光谱带一般较红外光谱带更锐，简单和易于解释。

⑤ 拉曼光谱特别适于确定高聚物碳链骨架结构，是目前其他光谱方法无法比拟的。

6. 紫外可见光谱及其应用

这里介绍的是多原子分子的紫外-可见光谱。分子的紫外-可见光谱是由分子中价电子的跃迁产生的。

（1）电子跃迁类型

① σ-σ^* 跃迁。在成键 σ 轨道中的电子，吸收一定频率的光跃

迁到反键 σ^* 轨道上。由于 σ 和 σ^* 能级差距较大，产生的光谱在远紫外区。

② π-π^* 跃迁。π 电子吸收光能后，可以跃迁到反键 π^* 轨道上，产生的光谱在紫外区。

③ n-π^* 跃迁。含有杂原子的不饱和基团，杂原子上的孤对电子处在非键轨道上，用 n 表示。n 的电子可以跃迁到 π^* 轨道上，即 n-π^* 跃迁。产生的吸收峰波长多数在 200nm 以上。

④ n-σ^* 跃迁。非键轨道 n 上的电子跃迁到反键 σ^* 轨道上，即 n-σ^* 跃迁，吸收峰与 π-π^* 跃迁相近，在紫外区。

（2）发色团和助色团　分子内有些基团能使物质发光，被称为发色团。主要有三种类型：含有 π 键的基团；含有 π 键并有孤对电子基团；过渡金属离子。前两种基团发生 π-π^*，n-π^* 跃迁，过渡金属离子发生 d-d 跃迁。这些跃迁多数在 400～1000nm 范围，因此一般都显示出颜色，故称为发色团。

分子有些基团本身不会使物质产生颜色，但当它们与一定的发色团相连接时，则可使发色团所产生的吸收峰向长波方向移动，并使吸收强度增加，颜色加深，这些基团被称为助色团，它们大多数是含有孤对电子的基团。

（3）应用　紫外可见光谱常用的仪器是紫外可见分光光度计。主要用于测定分子结构和定量分析。但是在测定结构方面不如红外光谱应用普遍，在定量分析方面优于红外光谱。

四、习题解答

8-1　产生红外吸收的条件是什么？是否任何分子振动都会产生红外吸收？

解：能使偶极矩发生变化的简正振动，才能吸收红外光，在红外光谱中有吸收带，不引起偶极矩变化的简正振动，不能吸收红外光，故观察不到吸收峰。

8-2　以亚甲基（$—CH_2$）为例说明分子的基本振动模式。

解：亚甲基（$—CH_2$）有如图 8-7 几种简正振动。

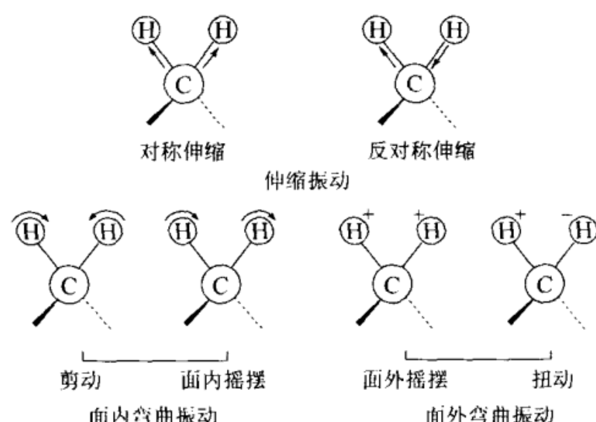


图 8-7 $—CH_2$ 的几种简正振动模式

(a) 伸缩振动：对称伸缩、反对称伸缩。

(b) 弯曲振动：面内弯曲振动，面外弯曲振动。面内弯曲振动，包含剪动和面内摇摆。面外弯曲振动，包含面外摇摆和扭动。

8-3 指出下列分子的振动在红外光谱中是否有活性？

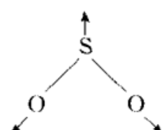


图 8-8 SO_2 对称伸缩振动

$CH_3—CH_3$、C—C 伸缩振动，SO_2 对称伸缩振动。

解：$CH_3—CH_3$ 分子中 C—C 键的伸缩振动是对称的，不能引起偶极矩的变化，在红外光谱中没有特征的吸收带，不是红外活性的。

SO_2 对称伸缩振动如图 8-8 所示，引起偶极矩变化的是红外活性的。

8-4 CO 的一个基本振动模式，引起 $2144cm^{-1}$ 的红外吸收，计算 CO 的振动频率、力常数及零点能。

解：(a) 光谱中强度最大的一条谱带称为基本谱带，其频率为

$$\nu=c\tilde{\nu}=3\times10^{10}\times2144=6.432\times10^{13}(s^{-1})$$

(b) 振动周期为

$$T=\frac{1}{\nu}=\frac{1}{6.432\times10^{13}}=1.555\times10^{-14}(s)$$

(c) 力学常数

$$K=4\pi^2\nu^2\mu$$

式中，μ 为 CO 的折合质量。

$$\mu=\frac{m_C m_O}{m_C+m_O}=\frac{M_C M_O}{(M_C+M_O)L}=1.139\times10^{-29}(\text{kg})$$

所以得到

$$K=\frac{4\times(3.142)^2\times(6.432\times10^{13})^2\times16\times12}{28\times6.022\times10^{23}}\times10^{-3}$$
$$=1862(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$$

(d) CO 的零点能

将 CO 视为谐振子，则零点能为

$$E_0=\frac{1}{2}h\nu_e$$
$$=\frac{1}{2}\times6.626\times10^{-34}\times6.432\times10^{13}$$
$$=2.13\times10^{-20}(\text{J})$$
$$=128\times10^2(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$$
$$=12.8(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

8-5 —NH_2 的转动惯量为 $1.68\times10^{-47}\text{kg}\cdot\text{m}^2$，求 $J=2\rightarrow3$ 的跃迁所吸收光的波长、波数、频率。

解：转动跃迁吸收的波数为

$$\tilde{\nu}=\frac{\Delta E_r}{hc}=\frac{h}{4\pi^2 Ic}(J+1)$$

根据题意 $J=2$，则有

$$\tilde{\nu}=\frac{6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}\times3}{4\times(3.14)^2\times1.68\times10^{-47}\text{kg}\cdot\text{m}^2\times3\times10^8\text{m}\cdot\text{s}^{-1}}$$
$$=1\times10^4\text{m}^{-1}$$
$$=100\text{cm}^{-1}$$

$$\lambda=\frac{1}{\tilde{\nu}}=\frac{1}{100\text{cm}^{-1}}=10^{-2}\text{cm}=10^{-4}\text{m}$$

$$\nu=c\tilde{\nu}=3\times10^8\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\times1\times10^4\text{m}^{-1}$$
$$=3\times10^{12}\text{Hz}$$

8-6 一个未知分子 XY 的振动频率 $\tilde{\nu}=2331\text{cm}^{-1}$，力常数 $K=2245\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，双原子氧化物 XO 的 $\tilde{\nu}=1876\text{cm}^{-1}$，$K=1550\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，

确定 XY 分子。

解：由双原子氧化物 XO 求未知原子 X。已知频率 ν 与波数 $\tilde{\nu}$ 的关系为

$$\nu=c\tilde{\nu}=3\times10^{10}\mathrm{cm}\cdot\mathrm{s}^{-1}\times1876\mathrm{cm}^{-1}=5.628\times10^{13}\mathrm{Hz}$$

力常数 K 与频率 ν 的关系式为

$$K=4\pi^2\nu^2\mu \tag{1}$$

式中，μ 为折合质量，对于氧化物 XO 按下式计算：

$$\mu=\frac{m_X m_O}{m_X+m_O}=\frac{M_X\times16\times10^{-3}}{(M_X+16)\times6.02\times10^{23}} \tag{2}$$

将式（2）代入式（1）得

$$K=4\pi^2\nu^2\ \frac{M_X\times16\times10^{-3}}{(M_X+16)\times6.02\times10^{23}}$$

$$1550\mathrm{N}\cdot\mathrm{m}^{-1}=4\times(3.14)^2\times(5.628\times10^{13}\mathrm{Hz})^2\times\frac{M_X\times16\times10^{-3}}{(M_X+16)\times6.02\times10^{23}}\mathrm{kg}$$

$$3320M_X=1550M_X+1550\times16$$

$$1770M_X=24800$$

$$M_X=14.01$$

由分子 XY 求未知原子 Y。

$$\nu=c\tilde{\nu}=3\times10^{10}\mathrm{cm}\cdot\mathrm{s}^{-1}\times2331\mathrm{cm}^{-1}=6.993\times10^{13}\mathrm{Hz}$$

$$K=4\pi^2\nu^2\mu$$

$$2245\mathrm{N}\cdot\mathrm{m}^{-1}=4\times(3.14)^2\times(6.993\times10^{13}\mathrm{Hz})^2\times\frac{14.01M_Y\times10^{-3}}{(M_Y+14.01)\times6.02\times10^{23}}\mathrm{kg}$$

$$4488M_Y=2245M_Y+2245\times14.01$$

$$M_Y=14.02$$

由计算结果得

$$M_X=M_Y=N$$

所以为 N_2。

8-7 （a）写出一维谐振子 $V=\frac{1}{2}Kx^2$ 的哈密顿算符 $\hat{H}$。

（b）若 $\psi_1=\exp(-ax^2)$ 和 $\psi_2=x\exp(-ax^2)$ 是 $\hat{H}$ 的本征函

数，a 应取何值？

(c) 证明 ψ_1 与 ψ_2 是正交函数。

(d) 若本征值 $E=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu_e$，求量子数 v 的值。

解：(a) 一维谐振子 $V=\frac{1}{2}Kx^2$ 的哈密顿算符 $\hat{H}$ 为

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}Kx^2$$

(b) 证明 $\hat{H}$ 的本征函数

当 $\psi_1=\exp(-ax^2)$

$$\frac{\mathrm{d}\psi_1}{\mathrm{d}x}=-2ax\exp(-ax^2)$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi_1}{\mathrm{d}x^2}=-2a\exp(-ax^2)+4a^2x^2\exp(-ax^2)$$

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi_1&=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2\psi_1}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}Kx^2\psi_1\\&=-\frac{\hbar^2}{2\mu}[-2a\exp(-ax^2)+4a^2x^2\exp(-ax^2)]+\\&\quad\frac{1}{2}Kx^2\exp(-ax^2)\\&=\left(\frac{a\hbar^2}{\mu}-\frac{2\hbar^2a^2}{\mu}x^2+\frac{1}{2}Kx^2\right)\cdot\exp(-ax^2)\\&=\left[\frac{a\hbar^2}{\mu}+\left(\frac{1}{2}Kx^2-\frac{2\hbar^2a^2}{\mu}x^2\right)\right]\psi_1\end{aligned}$$

由上式看出，只要$\frac{1}{2}Kx^2-\frac{2\hbar^2a^2}{\mu}x^2=0$，$\psi_1$ 就可以成为本征方程。由此求得

$$a=\left(\frac{\mu K}{4\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}=\frac{1}{2\hbar}(\mu K)^{\frac{1}{2}}$$

当 $\psi_1=\exp\left[-\frac{(\mu K)^{\frac{1}{2}}}{2\hbar}x^2\right]$时，为 $\hat{H}$ 的本征函数。

当 $\psi_2=x\exp(-ax^2)$

$$\frac{d\psi_2}{dx}=\exp(-ax^2)-2ax^2\exp(-ax^2)$$

$$\frac{d^2\psi_2}{dx^2}=4a^2x^3\exp(-ax^2)-6ax\exp(-ax^2)$$

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi_2 &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi_2}{dx^2}+\frac{1}{2}Kx^2\psi_2 \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}[4a^2x^3\exp(-ax^2)-6ax\exp(-ax^2)]+ \\ &\quad \frac{1}{2}Kx^3\exp(-ax^2) \\ &= \left(\frac{1}{2}Kx^2-\frac{2\hbar^2a}{\mu}x^2+\frac{3\hbar^2a}{\mu}\right)\cdot x\exp(-ax^2) \\ &= \left(\frac{1}{2}Kx^2-\frac{2\hbar^2a}{\mu}x^2+\frac{3\hbar^2a}{\mu}\right)\psi_2\end{aligned}$$

由上式看出，只要$\frac{1}{2}Kx^2-\frac{2\hbar^2a^2}{\mu}x^2=0$，$\psi_2$ 就可以成为本征函数。由此求得

$$a=\left(\frac{\mu K}{4\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}=\frac{1}{2\hbar}(\mu K)^{\frac{1}{2}}$$

当 $\psi_2=x\exp\left[-\frac{(\mu K)^{\frac{1}{2}}}{2\hbar}x^2\right]$时，为 $\hat{H}$ 的本征函数。

（c）证明 ψ_1 与 ψ_2 是正交函数

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty}\psi_1\psi_2\,dx &= \int_{-\infty}^{\infty}\exp(-ax^2)x\exp(-ax^2)\,dx \\ &= -\frac{1}{2a}\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-ax^2)\,d\exp(-ax^2) \\ &= -\frac{1}{4a}\exp^2(-ax^2)\Big|_{-\infty}^{\infty} \\ &= 0\end{aligned}$$

（d）若本征值 $E=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu_e$ 求量子数 v

由（b）题解的结果得

$$\hat{H}\psi_1=\frac{h}{4\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}\psi_1$$

已知固有频率

$$\nu_e=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

代入上式有

$$\hat{H}\psi_1=\frac{1}{2}h\nu_e\psi_1 \qquad (1)$$

由题意知

$$\hat{H}\psi_1=E\psi_1=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu_e\psi_1 \qquad (2)$$

比较式（1）与式（2）得

$$v=0$$

8-8 N_2O 的红外光谱三个基本振动频率为 589cm^{-1}、128.5cm^{-1}和 2224cm^{-1}，求所对应的 N_2O 的简振模式。

解：N_2O 红外光谱的三个基本振动频率的简振模式如下：

对称伸缩振动 $\overleftarrow{N}—N—\overrightarrow{O}$ 589cm^{-1}，

不对称伸缩振动 $\overleftarrow{N}—\overrightarrow{N}—\overleftarrow{O}$ 2224cm^{-1}，

面内弯曲振动 $\underset{\downarrow}{N}—\overset{\uparrow}{N}—\underset{\downarrow}{O}$ 或面外弯曲振动 $\overset{\ominus}{N}—\overset{\oplus}{N}—\overset{\ominus}{O}$ 128.5cm^{-1}。

8-9 乙炔的振动模式如下



在红外光谱中，哪些是红外活性的？

解：ν_3 是不对称伸缩振动，ν_4 是弯曲振动，引起偶极矩发生变化。在红外光谱中有吸收带，是红外活性的。

8-10 用光径长 2mm 的小池，装满溴的四氯化碳溶液，光通过后，测得下列数据，问溴在所用波长下的消光系数是多少？

$[Br_2]/mol\cdot dm^{-3}$	0.001	0.005	0.010	0.050
透射率/%	81.4	35.6	12.7	3×10^{-5}

解：透射率 T 定义为

$$T=\frac{I}{I_0}=10^{-\varepsilon cl}$$

$$\lg T=-\varepsilon cl$$

吸光度 A 为

$$A=\varepsilon cl$$

代入上式得

$$-\lg T=A=\varepsilon cl$$

可写成

$$\frac{A}{l}=\varepsilon c$$

以$\frac{A}{l}$对 c 作图，由斜率可求消光系数 ε。将有关数据列成表 8-1。

表 8-1　$c, T, A, \frac{A}{l}$数据表

$c/mol\cdot dm^{-3}$	T	A	$\frac{A}{l}/cm^{-1}$
0.001	0.814	0.089	0.447
0.005	0.356	0.449	2.25
0.010	0.127	0.896	4.48
0.050	3×10^{-5}	4.52	22.6

根据表 8-1 中数据作图 8-9。

由斜率求得消光系数

$$\varepsilon=452.29dm^3\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$$

8-11　用同题 8-10 相同的样品池，内装 $0.01mol\cdot dm^{-3}$苯，在入射光波长为 256nm 时有一吸收峰，透射光强度 I 为入射光强度的 48%，求苯在该频率下的摩尔吸光系数是多少？

解：吸光度 A 的表示式为

$$A=\lg\frac{I_0}{I}=\varepsilon cl$$

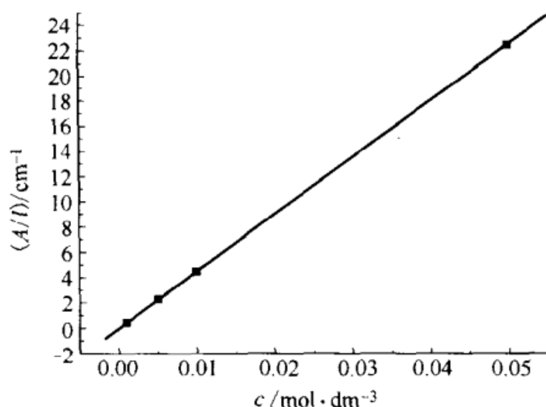


图 8-9 A/l-c 关系图

根据题意

$$\frac{I}{I_0}=48\%=0.48$$

代入上式得

$$\lg\frac{1}{0.48}=\varepsilon\times0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\times0.2\text{cm}$$

$$0.3187=0.002\varepsilon$$

$$\varepsilon=159.4\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

8-12 碘化氢的纯转动光谱由间距 13.01cm^{-1} 谱线组成，问分子的键长是多少？

解：由题意知

$$\Delta\tilde{\nu}=13.10\text{cm}^{-1}=2B$$

$$B=6.55\text{cm}^{-1}$$

转动惯量 I 与转动常数 B 的关系：

$$I=\frac{h}{8\pi^2Bc}=\frac{6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}}{8\times(3.14)^2\times6.55\text{cm}^{-1}\times3\times10^{10}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}}$$

$$=4.28\times10^{-47}\text{kg}\cdot\text{m}^2$$

转动惯量 I 与键长 R_e 的关系为

$$I=\mu R_e^2,\ R_e=\left(\frac{I}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$$

式中，μ 为转动惯量，可按下式计算

$$\mu=\frac{M_{H}M_{I}\times 10^{3}}{(M_{H}+M_{I})L}=\frac{1.008\times 126.9\times 10^{-3}}{(1.008+126.9)\times 6.02\times 10^{23}}$$

$$=1.66\times 10^{-27}(\text{kg})$$

代入上式

$$R_{e}=\left(\frac{4.28\times 10^{-47}\text{kg}\cdot\text{m}^{2}}{1.66\times 10^{-27}\text{kg}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$=1.61\times 10^{-10}\text{m}$$

$$=161\text{pm}$$

8-13 氯化氢气体的转动吸收光谱有如下位置 83.32cm^{-1}，104.13cm^{-1}，124.73cm^{-1}，145.37cm^{-1}，165.89cm^{-1}，186.32cm^{-1}，计算分子的转动惯量和键长是多少？

解：根据题意求相邻谱线间的波数差 $\Delta\tilde{\nu}$ 的平均值。

$$\left.\begin{aligned}104.13-83.32&=20.81\\124.73-104.13&=20.60\\145.37-124.73&=20.64\\165.89-145.37&=20.52\\186.32-165.89&=20.43\end{aligned}\right\}\text{平均 }\Delta\tilde{\nu}=20.60\text{cm}^{-1}$$

$$\Delta\tilde{\nu}=2B\quad B=\frac{1}{2}\Delta\tilde{\nu}=\frac{20.60\text{cm}^{-1}}{2}=10.30\text{cm}^{-1}$$

转动惯量 I 与转动常数 B 的关系为

$$I=\frac{h}{8\pi^{2}Bc}=\frac{6.626\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}}{8\times(3.14)^{2}\times 10.30\text{cm}^{-1}\times 3\times 10^{10}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}}$$

$$=2.719\times 10^{-47}\text{kg}\cdot\text{m}^{2}$$

$$I=\mu R_{e}^{2}$$

$$\mu=\frac{m_{Cl}m_{H}}{m_{Cl}+m_{H}}=\frac{M_{Cl}M_{H}}{(M_{H}+M_{Cl})L}$$

$$=\frac{35.45\times 1.008\times 10^{-3}}{(1.008+35.45)\times 6.02\times 10^{23}}$$

$$=1.628\times 10^{-27}\ (\text{kg})$$

键长 R_{e} 为

$$R_e=\left(\frac{I}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}=\left(\frac{2.719\times10^{-47}\text{kg}\cdot\text{m}^2}{1.628\times10^{-27}\text{kg}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
$$=1.292\times10^{-10}\text{m}$$
$$=129.2\text{pm}$$

8-14 证明由质量 m_A 和 m_B 两个原子组成的双原子分子其键长为 R 时转动惯量为 $\frac{m_A m_B}{(m_A+m_B)}R^2$，问氢分子（$H_2$）和碘分子（$I_2$）的转动惯量是多少（$R_{H_2}=0.074\text{nm}$，$R_{I_2}=0.2666\text{nm}$）?

证明：刚性转子模型如图 8-10 所示，黑点处为质心。根据质心性质：

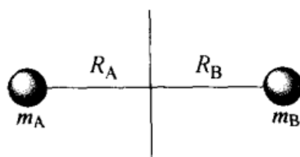


图 8-10　刚性转子模型

$$R=R_A+R_B \tag{1}$$
$$m_A R_A=m_B R_B \tag{2}$$

式（1）可写成

$$R_B=R-R_A$$

代入式（2）得

$$m_A R_A=m_B(R-R_A)=m_B R-m_B R_A$$
$$R_A=\frac{m_B R}{m_A+m_B}$$

同样可得

$$R_B=\frac{m_A R}{m_A+m_B}$$

系统转动惯量 I 为

$$I=m_A R_A^2+m_B R_B^2=\frac{m_A m_B}{(m_A+m_B)}R^2$$

氢分子的转动惯量

由于 $m_A=m_B=m_H$

$$I_{H_2}=\frac{m_H m_H}{m_H+m_H}R^2=\frac{m_H}{2}R^2=\frac{M_H}{2L}R^2$$

$$=\frac{1.008\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times(0.74\times10^{-10})^2\text{m}^2}{2\times6.02\times10^{23}\text{mol}^{-1}}$$

$$=4.58\times10^{-48}\text{kg}\cdot\text{m}^2$$

碘分子的转动惯量

$$I_{I_2}=\frac{m_I m_I}{m_I+m_I}R^2=\frac{m_I}{2}R^2=\frac{M_I}{2L}R^2$$

$$=\frac{126.9\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times(2.666\times10^{-10}\text{m})^2}{2\times6.02\times10^{23}\text{mol}^{-1}}$$

$$=7.49\times10^{-45}\text{kg}\cdot\text{m}^2$$

8-15 $^1H^{35}Cl$ 的 P 支谱线在 2865.1cm^{-1}，2843.6cm^{-1}，2821.6cm^{-1}，对应于 $J=1,2,3$；R 支谱线于 2096.2cm^{-1}，2445.0cm^{-1}，2963.3cm^{-1}对应于 $J=0,1,2$，求力常数，较高和较低级转动态的键长。

解：由题意先计算 P 支谱线 $\tilde{\nu}_P=\tilde{\nu}_{e,0}-2BJ \quad J=1,2,3,\cdots$

$$2865.1\text{cm}^{-1}=\tilde{\nu}_{e,0}-2B \tag{1}$$

$$2843.6\text{cm}^{-1}=\tilde{\nu}_{e,0}-4B \tag{2}$$

$$2821.6\text{cm}^{-1}=\tilde{\nu}_{e,0}-6B \tag{3}$$

由 $\left.\begin{array}{l}\text{式(1)}-\text{式(2)求 } B=10.75\text{cm}^{-1}\\ \text{式(2)}-\text{式(3)求 } B=11.0\text{cm}^{-1}\end{array}\right\}$ 平均 $B=10.88\text{cm}^{-1}$

分别将 $B=10.88\text{cm}^{-1}$代入式（1）、式（2）、式（3），求得

$\tilde{\nu}_{e,0}=2886.9\text{cm}^{-1}$

$\tilde{\nu}_{e,0}=2887.1\text{cm}^{-1}$　　平均 $\tilde{\nu}_{e,0}=2887.0\text{cm}^{-1}$

$\tilde{\nu}_{e,0}=2886.9\text{cm}^{-1}$

计算 R 支谱线 $\tilde{\nu}_R=\tilde{\nu}_{e,0}+2B(J+1)$，$J=0,1,2,\cdots$

$$2096.2\text{cm}^{-1}=\tilde{\nu}_{e,0}+2B \tag{4}$$

$$2445.0\text{cm}^{-1}=\tilde{\nu}_{e,0}+4B \tag{5}$$

$$2963.3\text{cm}^{-1}=\tilde{\nu}_{e,0}+6B \tag{6}$$

$$\left.\begin{array}{l}\dfrac{\text{式(5)}-\text{式(4)}}{2}\text{求 } B=174.4\text{cm}^{-1}\\ \dfrac{\text{式(6)}-\text{式(5)}}{2}\text{求 } B=259.2\text{cm}^{-1}\end{array}\right\}\text{平均 } B=216.8\text{cm}^{-1}$$

分别代入式（4)、式（5)、式（6）求得

$$\left.\begin{array}{l}\nu_{e,0}=1662.6\text{cm}^{-1}\\ \nu_{e,0}=1577.8\text{cm}^{-1}\\ \nu_{e,0}=1662.5\text{cm}^{-1}\end{array}\right\}\text{平均 } \nu_{e,0}=1634.3\text{cm}^{-1}$$

力常数 $K=4\pi^2\mu\nu_e^2=4\pi^2\mu(c\tilde{\nu}_e)^2$

折合质量

$$\begin{aligned}\mu&=\frac{m_{\text{Cl}}m_{\text{H}}}{m_{\text{Cl}}+m_{\text{H}}}=\frac{M_{\text{Cl}}M_{\text{H}}}{(M_{\text{H}}+M_{\text{Cl}})L}\\&=\frac{35.453\times1.008\times10^{-3}}{(1.008+35.453)\times6.02\times10^{23}}\\&=1.628\times10^{-27}\text{kg}\\&=1.63\times10^{-27}\text{kg}\end{aligned}$$

计算力常数

$$\begin{aligned}K_P&=4\times(3.14)^2\times1.63\times10^{-27}\text{kg}\\&\quad\times(3\times10^{10}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}\times2887.0\text{cm}^{-1})^2\\&=482.2\text{N}\cdot\text{m}^{-1}\\K_R&=4\times(3.14)^2\times1.63\times10^{-27}\text{kg}\\&\quad\times(3\times10^{10}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}\times1634.3\text{cm}^{-1})^2\\&=154.5\text{N}\cdot\text{m}^{-1}\end{aligned}$$

计算较高转动态的转动惯量（对应较大的力常数）

$$\begin{aligned}I_P&=\frac{h}{8\pi^2BC}=\frac{6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}}{8\times(3.14)^2\times10.88\text{cm}^{-1}\times3\times10^{10}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}}\\&=2.57\times10^{-47}\text{kg}\cdot\text{m}^2\end{aligned}$$

$$I_P=\mu R_P^2$$

较高转动态键长 R_P 为

$$R_P=\left(\frac{I_P}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}=\left(\frac{2.57\times10^{-47}\text{kg}\cdot\text{m}^2}{1.63\times10^{-27}\text{kg}}\right)^{\frac{1}{2}}=125.6\text{pm}$$

计算较低转动态的转动惯量（对应较小的力常数）

$$I_R = \frac{6.626 \times 10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s}}{8 \times (3.14)^2 \times 216.8\,\mathrm{cm^{-1}} \times 3 \times 10^{10}\,\mathrm{cm \cdot s^{-1}}}$$

$$= 0.129 \times 10^{-47}\,\mathrm{kg \cdot m^2}$$

$$I_R = \mu R_R^2$$

较低转动态的键长 R_R 为

$$R_R = \left(\frac{I_R}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{0.129 \times 10^{-47}\,\mathrm{kg \cdot m^2}}{1.63 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 0.281 \times 10^{-10}\,\mathrm{m}$$

$$= 28.1\,\mathrm{pm}$$

8-16 给出下列物质简正振动的数目：(a) SO_2；(b) CCl_4。

解：(a) SO_2 三角形分子

简正振动数目 $3 \times 3 - 6 = 3$

(b) CCl_4 正四面体形分子

简正振动数目 $3 \times 5 - 6 = 9$

8-17 画出水的简正模式，解释哪些是红外活性的和非活性的。

解：水分子的简正模式如图 8-11 所示。三种振动模式都引起偶极矩的变化，都是红外活性的。



图 8-11 水的各种简正模式

8-18 非那西汀与咖啡因在氯仿中 λ_{max} 分别为 250nm 及 275nm，在含有上述两组分的氯仿溶液中，在 250nm 及 275nm 处测得吸光度为 0.795 和 0.280。用 $10\mathrm{mg \cdot L^{-1}}$ 的标准非那西汀溶液在 250nm 和 275nm 处测得吸光度为 0.767 和 0.200，用同样浓度标准的咖啡因溶液在 250nm 和 275nm 测得吸光度为 0.177 和 0.518。设吸收池厚度为 1cm，求两种化合物浓度。

解：吸光度与浓度的关系为

$$A=\varepsilon cl \qquad \varepsilon=\frac{A}{cl} \quad l=1\text{cm}$$

非那西汀

$$\lambda=250\text{nm} \quad \varepsilon_1=\frac{0.767}{1\text{cm}\times 10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}}=0.0767\text{L}\cdot\text{mg}\cdot\text{cm}^{-1}$$

$$\lambda=275\text{nm} \quad \varepsilon_1=\frac{0.200}{1\text{cm}\times 10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}}=0.0200\text{L}\cdot\text{mg}\cdot\text{cm}^{-1}$$

咖啡因

$$\lambda=250\text{nm} \quad \varepsilon_3=\frac{0.177}{1\text{cm}\times 10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}}=0.0177\text{L}\cdot\text{mg}\cdot\text{cm}^{-1}$$

$$\lambda=275\text{nm} \quad \varepsilon_4=\frac{0.518}{1\text{cm}\times 10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}}=0.0518\text{L}\cdot\text{mg}\cdot\text{cm}^{-1}$$

混合后

$$\lambda_{\max}=250\text{nm} \qquad A=\varepsilon_1 c_1 l+\varepsilon_3 c_2 l$$

$$0.795=0.0767\times 1\times c_1+0.0177\times 1\times c_2 \tag{1}$$

$$\lambda_{\max}=275\text{nm} \qquad A=\varepsilon_2 c_1 l+\varepsilon_4 c_2 l$$

$$0.280=0.0200\times 1\times c_1+0.0518\times 1\times c_2 \tag{2}$$

联系方程（1）与方程（2），解得

$$c_1=10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c_1=1.54\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$$

8-19 已知丙酮的红外光谱图如图 8-12，根据谱图给出鉴别丙酮的红外光谱中某些特征键或基团的波数（cm^{-1}）。

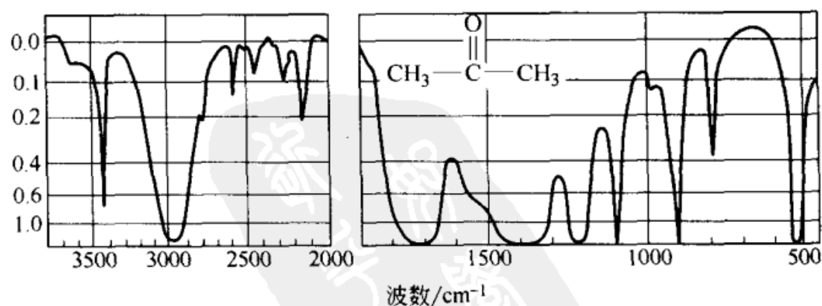


图 8-12 丙酮的红外吸收光谱

解：在 2960cm^{-1}有吸收峰，是甲基中 C—H 键的不对称伸缩。在 1715cm^{-1}吸收峰为 C═O 键的伸缩振动。

1368cm^{-1}为 $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$结构中的甲基对称伸缩变形振动吸收。

1430cm^{-1}为 $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$不对称变形振动吸收峰。

8-20 实验测得碘化氢分子基本谱带和第一泛音带分别为 2230cm^{-1}和 4381cm^{-1}，求（a）碘化氢的力常数；（b）零点能。

解：（a）求碘化氢的力常数

$$基本谱带\ \tilde{\nu}_{0\to1}=\tilde{\nu}_e(1-2x_e)=2230\text{cm}^{-1} \quad (1)$$

$$第一泛音带\ \tilde{\nu}_{0\to2}=2\tilde{\nu}_e(1-3x_e)=4381\text{cm}^{-1} \quad (2)$$

由式（1）与式（2）联立方程求得

$$x_e=0.0171\text{cm}^{-1}$$

将 x_e 代入式（1）得

$$\tilde{\nu}_e=\frac{2230\text{cm}^{-1}}{(1-2\times0.0171)\text{cm}^{-1}}$$
$$=2309\text{cm}^{-1}$$

力常数 K 为

$$K=4\pi^2\mu\,\nu_e^2=4\pi^2\mu(c\tilde{\nu}_e)^2$$

折合质量

$$\mu=\frac{M_I M_H}{(M_H+M_I)L}=\frac{126.9\times1.008\times10^{-3}}{(1.008+126.9)\times6.02\times10^{23}}$$
$$=1.66\times10^{-27}(\text{kg})$$

计算碘化氢力常数

$$K=4\times(3.14)^2\times1.66\times10^{-27}\text{kg}\times(3\times10^{10}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}\times2309\text{cm}^{-1})^2$$
$$=314.1\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

（b）计算零点能

$$E_0=\frac{1}{2}h\nu_e=\frac{1}{2}hc\tilde{\nu}_e$$
$$=\frac{1}{2}\times6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}\times3\times10^{10}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}\times2309\text{cm}^{-1}$$
$$=2.295\times10^{-20}\text{J}$$
$$=13.816\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

8-21 在碘化氢的振动光谱图中，观察到 $2230cm^{-1}$ 强吸收峰。若碘化氢的简正模式看成谐振子，则

（a）说明此简正模式是否为红外活性的；

（b）计算碘化氢的简正振动频率；

（c）计算零点能；

（d）计算碘化氢简正振动的力常数。

解：（a）HI 的伸缩振动引起偶极矩的变化，所以此简正模式是红外活性的。

（b）$\nu_e = c\tilde{\nu}_e = 3\times10^{10}cm\cdot s^{-1}\times2230cm^{-1} = 6690\times10^{10}s^{-1}$

（c）
$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu_e = \frac{1}{2}hc\tilde{\nu}_e$$
$$= \frac{1}{2}\times6.626\times10^{-34}J\cdot s\times6.690\times10^{13}s^{-1}$$
$$= 2.22\times10^{-20}J$$
$$= 13.36kJ\cdot mol^{-1}$$

（d）$K = 4\pi^2\mu\nu_e^2$

上题计算 $\mu = 1.66\times10^{-27}kg$

$$K = 4\times(3.14)^2\times1.66\times10^{-27}kg\times(6.690\times10^{13}s^{-1})^2$$
$$= 293.0N\cdot m^{-1}$$

五、补充习题解答

1. 填空题

（1）分子 H_2，HCl，CO_2，H_2O，C_2H_6，CH_4，CH_3Cl，N_2，N_3^- 中不显示红外吸收的分子是__________。

（2）在 HI 的振动光谱中观察到 $2309cm^{-1}$ 的强吸收峰，问 HI 分子的零点能是______________J。

（3）分子 H_2，HCl，CH_4，CH_3Cl，CH_2Cl_2，H_2O，H_2O_2，NH_3，NH_4Cl 中不显示纯转动光谱的有__________。

（4）质量为 m，力常数为 K 的简谐振子的能级公式为______________________________________。

（5）质量分别为 m_1，m_2，核间距为 r 的双原子分子的转动能是________________________________。

（6）CO_2 有____种简正运动，____种简正振动频率，____种红外活性的简正振动频率。

（7）分子光谱是由分子的__________________能级跃迁产生的。其中远红外或微波谱是由______能级跃迁产生的；近红外和中红外光谱带是由_________能级跃迁产生的；紫外可见光谱带是由______________能级跃迁产生的。

答：（1）H_2，N_2；（2）2.295×10^{-20}；（3）H_2，CH_4；（4）$E=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu_e$，$\nu_e=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{m}}$；（5）$E_r=\frac{h^2}{8\pi^2\mu R_e^2}J(J+1)$　$J=0,1,2,3,\cdots$；（6）4，3，2；（7）转动，振动和电子运动；转动；振动-转动；电子-振动-转动

2. 选择题

（1）$[Fe(CN)_6]^{3-}$ 中的强场使 3d 轨道分裂，这种分裂的观察可借助于

A　核磁共振谱　　　B　电子吸收光谱

C　红外光谱　　　D　拉曼光谱

（2）红外光谱测得 S—H 的伸缩振动频率为 $2000cm^{-1}$，则 S—D 的伸缩振动频率为

A　$2000cm^{-1}$　B　$1440cm^{-1}$　C　$3000cm^{-1}$　D　$4000cm^{-1}$

（3）对于 C—Cl 键振动光谱特征频率最大的是

A　$\rangle$C—Cl（—C—Cl，单键碳）　B　=C—Cl　C　≡C—Cl

（4）下列分子转动光谱中出现谱线波长最长的是

A　HF　B　HCl　C　HBr　D　HI

（5）有一混合气体含 N_2，HCl，CO，O_2，可观察到转动光谱的是

A　N_2　B　O_2　C　N_2和O_2　D　HCl 和 CO

(6) 用红外光谱鉴定有机化合物结构是基于分子的

A 形状不同　　　　　　B 分子量不同

C 转动惯量不同　　　　D 基团特征振动频率不同

(7) 物质颜色的产生是由于吸收了

A 红外光　　B 微波　　C 紫外光　　D 可见光

(8) 由 HF 的纯转动光谱，可以取得的数据是

A 力常数　　B 化合价　　C 氢键　　D 核间距

(9) 用刚性模型处理双原子分子转动光谱，下列结论不正确的是

A 相邻转动能级差为 $2B(J+1)$

B 相邻谱线间距都为 $2B$

C 第一条谱线频率为 $2B$

D 选律为 $\Delta J=\pm 1$

(10) 谐振子的零点振动能是

A 0　　B $\frac{1}{2}h\nu_e$　　C $h\nu_e$　　D $\frac{3}{2}h\nu_e$

(11) 双原子分子的振动-动转光谱，P 支的选律是

A $\Delta J=+1$　　B $\Delta J=-1$　　C $\Delta J=\pm 1$　　D 都不对

(12) 在空气中对某样品进行红外分析时，下述气体中对样品的红外光谱有干扰的是

A N_2　　B O_2　　C CO_2　　D H_2O

(13) 已知一双原子分子的两条相邻的转动谱线为 $a\text{cm}^{-1}$ 和 $b\text{cm}^{-1}$ ($b>a$)，设 $a\text{cm}^{-1}$ 谱线是 $E_{J-1}\rightarrow E_J$ 跃迁所产生，则与该谱线对应的 J 值为

A $\frac{a}{b-a}$　　B $\frac{3a-b}{b-a}$　　C 1

D $\frac{2a-b}{b-a}$　　E $\frac{2b-a}{b-a}$

(14) 在 $^1H^{37}Cl$ 气体红外光谱最强谱带的中心处，有一些波数为：2923.74cm^{-1}，2904.07cm^{-1}，2863.06cm^{-1}，2841.56cm^{-1} 的谱线，其中 2923.74cm^{-1} 对应的跃迁为

A　P 支→1　　B　R 支 1→2　　C　R 支 2→3

D　P 支 1→0　　E　R 支 0→1

(15) 一个分子的能级决定于分子中电子的运动，原子骨架的平动、振动和转动，将四部分运动的间隔分别记为 $\Delta E_e, \Delta E_t, \Delta E_v, \Delta E_r$。一般而言，它们的相对大小次序是

A　$\Delta E_e > \Delta E_t > \Delta E_v > \Delta E_r$　　B　$\Delta E_r > \Delta E_v > \Delta E_t > \Delta E_e$

C　$\Delta E_t > \Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_r$　　D　$\Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_r > \Delta E_t$

答：(1) B；(2) B；(3) C；(4) D；(5) D；(6) D；(7) D；(8) D；(9) A；(10) B；(11) B；(12) C，D；(13) D；(14) B；(15) D

3. 问答题

(1) 分子的转动、振动和电子运动能级的变化各产生什么光谱？

答：分子转动能级之间的跃迁产生转动光谱。这种光谱在远红外或微波区，故称为远红外光谱或微波谱。分子振动能级之间的跃迁产生振动光谱。这种光谱在近红外区，一般称为红外光谱，文献中简记为 IR。分子电子运动能级的跃迁产生的光谱称为电子光谱。这种光谱在紫外光区和可见光区，文献上简记为 UV-Vis。

(2) 解释分子光谱中出现线状光谱、光谱带、谱带系的原因？

答：当用能量很低的远红外光照射分子时，有可能只引起转动能级的变化，这样得到的光谱称为转动光谱，转动光谱是线状光谱。但是当用能量较高的近红外光照射分子可能引起振动能级变化时，由于振动能级间隔大于转动能级间隔，必然也要引起转动能级的变化，就不止产生一条谱线，而是同时有许多条密集谱线（间隔与转动能级相当）组成一个光谱带，整个分子的振动光谱可包含若干个谱带。同样，当用能量更高的紫外光或可见光照射分子引起电子能级变化时，必然伴随着分子的振动转动能级发生变化，实际上是电子-振动-转动光谱。这样两个电子能级的跃迁，得到的就不只是一条谱带，而是一系列谱带，称为一个谱带系。整个分子的电子光谱可包含若干个谱带系，称为带状光谱。形成带状光谱

是分子光谱的特点，往往光谱带的一端谱线特别密集，构成一条明显的边界称为谱带头，谱带另一端密集程度逐渐减弱而没有明显边界。

(3) 解释采用刚性转子模型，计算转动光谱相邻谱线是等间隔的，而实验测得的不是等间隔的，且随波数的增加而略有减少？

答：因为实际分子不是真正的刚性转子，分子中的核间距 R 随转动能量的增加而有微小增加，这一现象叫离心变形。由于核间距 R 的增大，使转动常数 B 减小，因而其谱线间隔逐渐减少。

(4) 何谓离解能、平衡离解能？两者之间关系如何？

答：从势能曲线极小值至振动最高能级，即分子刚好离解时所需的能量，称为平衡离解能。用 D_e 表示。从最低振动能级（振动量子数 $v=0$）至分子刚好解离所需的能量，一般称为离解能，用 D_0 表示。D_e 与 D_0 相差零点振动能 E_0，两者关系为

$$D_e = D_0 + LE_0$$

式中，L 为阿伏加德罗常数。

(5) 写出莫斯势函数的表示式，并说明各项的物理意义？

答：莫斯势函数表示式为

$$V = D_e\{1-\exp[-\beta(R-R_e)]\}^2$$

式中，D_e 是平衡离解能；R_e 是平衡核间距；R 是核间距；β 是莫斯参数。

由上式看出，当 $R=R_e$ 时 $V=0$。

(6) 试用非谐振子模型解释第一泛音带，第二泛音带，第三泛音带，……。

答：按非谐振子模型，考虑振动量子数 $v=0$ 到 $v'=1,2,3,\cdots$ 的跃迁，吸收光的波数为

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} &= (\tilde{\nu}_e - x_e\tilde{\nu}_e)v' - x_e\tilde{\nu}_e v'^2 \qquad (1)\\ &= [1-(v'+1)x_e]\tilde{\nu}_e v'\end{aligned}$$

基本谱带 $v=0\rightarrow v'=1$ 的跃迁代入式 (1) 得

$$\tilde{\nu}_{0\rightarrow1} = \tilde{\nu}_e(1-2x_e) \qquad \text{最强}$$

第一泛音带 $v=0\rightarrow v'=2$ 的跃迁，代入式 (1) 得

$$\tilde{\nu}_{0\to2}=2\tilde{\nu}_e(1-3x_e)\qquad 较弱$$

第二泛音带 $v=0\to v'=3$ 的跃迁，代入式（1）得

$$\tilde{\nu}_{0\to3}=3\tilde{\nu}_e(1-4x_e)\qquad 很弱$$

第三泛音带 $v=0\to v'=4$ 的跃迁，代入式（1）得

$$\tilde{\nu}_{0\to4}=4\tilde{\nu}_e(1-5x_e)\qquad 很弱$$

已知室温时大部分分子处于振动基态，又由于 $\tilde{\nu}_{0\to1}$，$\tilde{\nu}_{0\to2}$，$\tilde{\nu}_{0\to3}$，$\tilde{\nu}_{0\to4}$跃迁的能级依次增大，所以 $\tilde{\nu}_{0\to1}$的跃迁概率最大，故基本谱带最强，其余跃迁强度逐渐减弱。

（7）什么叫“红外活性”的和“红外非活性”的？

答：对于多原子分子，只有使分子的偶极矩发生变化的简正模式，才能吸收红外光，在红外光谱中有吸收带，即出现吸收峰。这种振动模式称为“红外活性”的；而不引起偶极矩变化的简正模式，称为“红外非活性”的，虽然分子按这种方式振动，但不能吸收红外光，故观察不到吸收峰。

（8）什么是瑞利线、斯托克斯线、反斯托克斯线？

答：如果入射光的波数为 $\tilde{\nu}_i$，拉曼散射光的波数为 $\tilde{\nu}_s$，当散射光 $\tilde{\nu}_s=\tilde{\nu}_i$ 时称为瑞利线，当 $\tilde{\nu}_s<\tilde{\nu}_i$ 称为斯托克斯线，当 $\tilde{\nu}_s>\tilde{\nu}_i$ 时称为反斯托克斯线。

（9）汞蓝线光的波长是多少？

答：是 435.8nm。

（10）在测定液体或固体样品的紫外光谱时，为什么一般得到的都是宽峰？

答：对于液体或固体样品，由于分子间相互作用较强，观察不到转动光谱，而振动谱带又合并成一个宽的吸收带，因而电子光谱一般都是宽峰。

（11）为什么在测定紫外光谱中以烷烃作为溶剂？

答：烷烃分子中的原子间是以 σ 键相结合。由于 σ 轨道中的电子能级比较低，σ-σ^* 跃迁能差大，产生的光谱在远紫外区（150nm 以下）。因此烷烃在近紫外及可见光区没有吸收带，在测定紫外光谱中可用来做溶剂。

（12）什么是“红移”，什么是“蓝移”？

答：吸收波向长波方向移动的现象称为“红移”，向短波移动的现象称为“蓝移”。

（13）Raman 光谱本质上是一种吸收光谱，对吗？为什么？

答：不对。因为 Raman 光谱是一种散射光谱，其主要研究非弹性散射光。

（14）测得一个三原子分子 X_2Y（非环型）红外光谱有两个吸收谱带，其频率分别为 667cm^{-1} 和 2349cm^{-1}

（a）若除此之外不存在其他红外吸收谱带，推定该分子的构型（简单说明理由）；

（b）作图表示出对应于这两种吸收谱带的振动方式；

（c）列举出另外两种试验方法（不必说明试验步骤）以验证你的判断。

答：（a）该分子应为 X—Y—X 直线形，因为只有这种对称性直线分子，才有两种红外活性的简正振动频率，一个是不对称伸缩振动，频率为 2349cm^{-1}，一个是弯曲振动，频率为 667cm^{-1}。

（b）不对称伸缩振动 $\overleftarrow{X}—\overrightarrow{Y}—\overleftarrow{X}$，弯曲振动 $\underset{\downarrow}{X}—\overset{\uparrow}{Y}—\underset{\downarrow}{X}$ 或 $\overset{\otimes}{X}—\overset{\odot}{Y}—\overset{\otimes}{X}$。

（c）测定偶极矩 $\mu=0$，测 Raman 光谱只有一种基本振动频率，可辅助证明。

（15）双原子分子的纯转动光谱相邻谱线间的距离 $\Delta\tilde{\nu}$ 是多少？为什么相邻谱线间的距离相等？

答：
$$\Delta\tilde{\nu}=2B=\frac{h}{4\pi^2 Ic}$$

因为相邻转动能级差的递增值相等，选律 $\Delta J=\pm1$。

4. 计算题

（1）已知 $\tilde{\nu}_{0,CN^-}$ 为 2068.61cm^{-1}，$\tilde{\nu}_{0,CN^+}$ 为 1580cm^{-1}，$\mu=1.0737\times10^{-26}\text{kg}$，求 CN^- 和 CN^+ 的力常数比 K_{CN^-}/K_{CN^+}

解：由

$$\tilde{\nu}_{0,CN^-}=\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K_{CN^-}}{\mu}}$$

$$\tilde{\nu}_{0,CN^+}=\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K_{CN^+}}{\mu}}$$

得
$$\frac{K_{CN^-}}{K_{CN^+}}=\frac{\tilde{\nu}^2_{0,CN^-}}{\tilde{\nu}^2_{0,CN^+}}=\frac{(2068.61)^2}{(1580)^2}=1.714$$

(2) 已知$^1H^{127}I$转动光谱的特征频率 $2309.5cm^{-1}$，转动常数为 $6.55cm^{-1}$，请算其力常数、零点能、转动惯量和平衡核间距。

解：由特征频率 $\tilde{\nu}_e=\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$，得 $K=(2\pi c\tilde{\nu}_e)^2\mu$

其中

$$\mu=\frac{m_H m_I}{m_H+m_I}=\frac{M_H M_I}{M_H+M_I}\times\frac{1}{L}=\frac{1\times127}{1+127}\times\frac{10^{-3}}{6.02\times10^{23}}$$
$$=1.65\times10^{-27}(kg)$$

则

$$K=(2\pi c\tilde{\nu}_e)^2\mu$$
$$=(2\times3.14\times2.998\times10^8\times2309.5\times10^2)^2\times1.65\times10^{-27}$$
$$=3.12\times10^2(N\cdot m^{-1})$$

$$E_0=\frac{1}{2}h\nu_e=\frac{1}{2}hc\tilde{\nu}_e$$
$$=\frac{1}{2}\times6.626\times10^{-34}\times2.998\times10^8\times2309.5\times10^2$$
$$=2.294\times10^{-20}(J)$$

由转动量子数 $B=\frac{h}{8\pi^2 Ic}$，得 $I=\frac{h}{8\pi^2 Bc}$

$$I=\frac{h}{8\pi^2 Bc}$$
$$=\frac{6.626\times10^{-34}}{8\times3.14^2\times6.55\times10^2\times2.998\times10^8}$$
$$=4.28\times10^{-47}(kg\cdot m^2)$$

由 $I=\mu R_e^2$，得

$$R_e=\sqrt{\frac{I}{\mu}}=\sqrt{\frac{4.28\times10^{-47}}{1.65\times10^{-27}}}=1.61\times10^{-10}\,\text{m}=161\,\text{pm}$$

（3）已知$^{19}F^{35}Cl$分子振动光谱基本谱带带心的波数是313.5cm^{-1}，求：（a）力常数K；

（b）$^{19}F^{37}Cl$的振动频率（波数）。

解：（a）带心的波数$\tilde{\nu}_{e,0}=313.5\text{cm}^{-1}$

由$\tilde{\nu}_{e,0}=\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu_{^{19}F^{35}Cl}}}$，得$K=(2\pi c\tilde{\nu}_{e,0})^2\mu_{^{19}F^{35}Cl}$

$$\mu_{^{19}F^{35}Cl}=\frac{m_{^{19}F}\,m_{^{35}Cl}}{m_{^{19}F}+m_{^{35}Cl}}=\frac{M_{^{19}F}\,M_{^{35}Cl}}{M_{^{19}F}+M_{^{35}Cl}}\times\frac{1}{L}$$

$$=\frac{19\times35}{19+35}\times\frac{10^{-3}}{6.02\times10^{23}}$$

$$=2.046\times10^{-26}\ (\text{kg})$$

$$K=(2\pi c\tilde{\nu}_{e,0})^2\mu_{^{19}F^{35}Cl}$$

$$=(2\times3.14\times2.998\times10^{8}\times313.5\times10^{2})^2\times2.046\times10^{-26}$$

$$=71.28\ (\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$$

（b）

$$\mu_{^{19}F^{37}Cl}=\frac{m_{^{19}F}\,m_{^{37}Cl}}{m_{^{19}F}+m_{^{37}Cl}}=\frac{M_{^{19}F}\,M_{^{37}Cl}}{M_{^{19}F}+M_{^{37}Cl}}\times\frac{1}{L}$$

$$=\frac{19\times37}{19+37}\times\frac{10^{-3}}{6.02\times10^{23}}$$

$$=2.085\times10^{-26}\ (\text{kg})$$

$$\tilde{\nu}_{e,0}=\frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu_{^{19}F^{37}Cl}}}$$

$$=\frac{1}{2\times3.14\times2.998\times10^{8}}\sqrt{\frac{71.28}{2.085\times10^{-26}}}$$

$$=310.6\ (\text{cm}^{-1})$$

（4）已知HCl分子的第一和第二泛音带（即$v=0$到$v'=2$和$v=0$到$v'=3$的跃迁）的波数分别为5668.0cm^{-1}和8347.0cm^{-1}，试求HCl的力常数K（已知H的相对原子质量为1.008，Cl的相对原子质量为35.45）。

解：第一泛音带 $\tilde{\nu}_{0\to2}=2\tilde{\nu}_e(1-3x_e)$

第二泛音带 $\tilde{\nu}_{0\to3}=3\tilde{\nu}_e(1-4x_e)$

$$\frac{\tilde{\nu}_{0\to2}}{\tilde{\nu}_{0\to3}}=\frac{2}{3}\times\frac{1-3x_e}{1-4x_e}$$

$$x_e=\frac{3\tilde{\nu}_{0\to2}-2\tilde{\nu}_{0\to3}}{6(2\tilde{\nu}_{0\to2}-\tilde{\nu}_{0\to3})}$$

$$=\frac{3\times5668.0-2\times8347.0}{6(2\times5668.0-8347.0)}$$

$$=0.0173$$

$$\tilde{\nu}_e=\frac{\tilde{\nu}_{0\to2}}{2(1-3x_e)}=\frac{5668.0}{2\times(1-3\times0.0173)}=2989.1\ (\text{cm}^{-1})$$

$$\mu_{\text{HCl}}=\frac{m_\text{H}m_\text{Cl}}{m_\text{H}+m_\text{Cl}}=\frac{M_\text{H}M_\text{Cl}}{M_\text{H}+M_\text{Cl}}\times\frac{1}{L}$$

$$=\frac{1.008\times35.45}{1.008+35.45}\times\frac{10^{-3}}{6.02\times10^{23}}$$

$$=1.628\times10^{-27}\ (\text{kg})$$

$$K=(2\pi C\tilde{\nu}_e)^2\mu$$

$$=(2\times3.14\times2.998\times10^8\times2989.1\times10^2)^2\times1.628\times10^{-27}$$

$$=5.16\times10^2\ (\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$$

第九章

晶体结构

通常原子、分子处于紧密的聚集状态——气体、液体、固体，其中以固体材料最重要。在自然界的固体物质中绝大多数是晶体。晶体的性质由晶体的化学组成及空间结构决定。晶体的最大特点是结构的周期性。研究晶体的组成、结构和性质之间关系的科学称为结晶化学，它是化学学科中的一个重要分支，包括三部分内容：几何结晶学，X 射线结构分析，晶体化学。

几何结晶学从几何学的点、线、面和对称性等角度来认识晶体结构的周期性。X 射线结构分析应用 X 射线测定晶体组成和结构方法。晶体化学主要研究晶体的组成与结构之间的关系。

本章将简单介绍这三方面的内容。

一、本章要点

(1) 几何结晶学　其又称晶体学。着重介绍晶体结构的周期性和点阵、晶核和晶面指标，晶体的对称性（主要指宏观对称性）。

(2) X 射线结构分析　它是研究晶体结构最重要的实验手段之一。X 射线能够在晶体中产生衍射，由布拉格方程可以确定衍射方向，进而可以决定晶胞的形状和大小；通过对 X 射线衍射花样强度的分析，可得到晶胞中原子的分布。

(3) 晶体化学　介绍几种典型晶体结构：金属晶体，离子晶体，共价晶体和分子晶体。在理论方面概要介绍固体能带理论。

二、重要概念

晶体结构周期性，结构基元，点阵，点阵点，直线点阵，平面

点阵，空间点阵，单元，素单元，复单元；晶棱，晶面，晶胞，分数坐标，晶向指数，晶面指数；晶体的宏观对称性，晶体的微观对称性，晶系，晶族；衍射，衍射角，布拉格条件，粉末法；固体能带理论，价带，导带，满带，空带，禁带；导体，半导体，绝缘体，费米能级；金属晶体，离子晶体，原子晶体，分子晶体；自由电子模型，金属能带理论，A_1、A_2、A_3、A_4 堆积；点阵能，波恩指数，马德隆常数，鲍林规则；晶体的缺陷，点缺陷，线缺陷，面缺陷。

三、基本内容

1. 晶体结构周期性与点阵概念

晶体中的微粒（原子、离子或分子）在空间作有规律的排列，按着同一结构单位及取向周期重复，这个特点叫做晶体结构的周期性。周期重复的结构单位，就是在空间排布上，每隔相同距离重复出现的微粒或由微粒按一定结构组成的集团，称为结构基元，简称基元。在整个晶体中基元的环境是相同的。重复的取向就是周期重复的方向。由此可见，所谓结构的周期性的含义包括基元与方向两部分内容。晶体不同，周期重复的内容（基元与方向）就有可能不同。

为了便于认识晶体结构的周期性，将基元抽象为几何点，不考虑基元的差别，集中研究这些几何点排布的规律，就可以深入认识晶体结构的周期性，这是几何学的研究方法。这些几何点在空间按一定规律排列（周期重复），就构成了点阵。晶体不同，所对应的点阵形式不一定相同，即点阵的重复周期的大小及方向不一定相同，但它们都有一个共同的性质，连接其中任何两点所决定的矢量，进行平移都能够复原。点阵是反映晶体结构周期性的几何形式。由点阵的共同性质可知，点阵是无限的。

点阵分为直线点阵、平面点阵、空间点阵。其单元分别为向量 $\boldsymbol{a}$，平行四边形，平行六面体。

对于空间点阵，根据平行六面体边长及夹角的不同，共有十四

种空间点阵形式。可分为七类，分别称为三斜、单斜、正交、三方、四方、六方和立方。

2. 晶胞中微粒的分数坐标，晶向、晶面指数

(1) 微粒的分数坐标　首先选晶胞的一个顶点为原点，以晶胞的三个棱边 a、b、c（结晶轴）所决定的直线为坐标轴（不一定是直角坐标系），以晶胞参数 a、b 和 c 为量度单位。晶胞中某微粒 P 的坐标（xa，yb，zc），将（x，y，z）称为微粒 P 的分数坐标，见图 9-1。

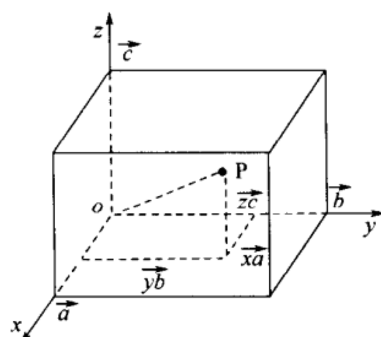


图 9-1　晶胞中微粒的分数坐标

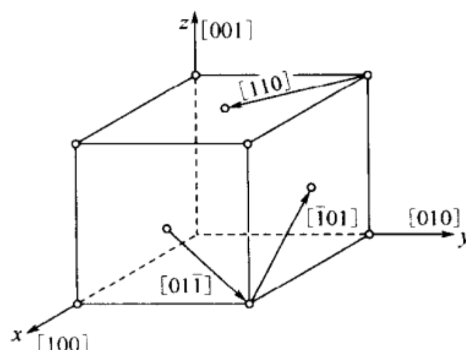


图 9-2　面心立方晶胞中的一些晶向及其指数

(2) 晶向指数　点阵中穿过若干结点的直线方向称为晶向，晶向指数用记号 [uvw] 表示，确定晶向指数的步骤如下。

① 过原点作一平行于该晶向的直线；

② 求出该直线上任一点的坐标（以 a、b、c 为单位）；

③ 把这三个坐标值之比划为最小整数比，如 $u:v:w$；

④ 将所得的指数括以方括号 [uvw]。

图 9-2 所示为面心立方晶胞中的一些晶向及其指数。根据晶向指数的定义，平行于 a 轴的晶向指数为 [100]，平行于 b 轴的晶向指数为 [010]，平行于 c 轴的晶向指数为 [001]。当某一指数为负值时，则在该指数上加一横线，如 [$\bar{u}\,\bar{v}\,\bar{w}$]。相互平行的晶向具有相同的指数，但是 [100] 与 [$\bar{1}$00] 是同一条件上的两个指向相反

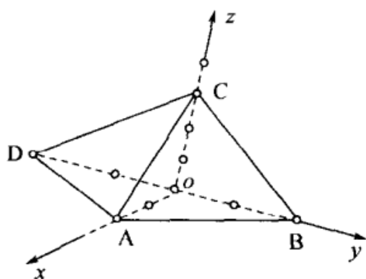


图 9-3 晶面指数表示法

的方向，不能等同看待。

(3) 晶面指数 现在广泛使用的密勒指数是由英国晶体学家 W. H. Miller 于 1939 年提出的。

确定晶面指数的具体步骤如下。

① 关于原点、坐标轴和单位的选取如 (1) 中微粒的分数坐标所述（见图 9-3）；

② 求出晶面与三个晶轴的截距 $u=pa$，$v=qb$，$w=rc$，其中 p、q、r 分别为截距系数。当晶面与坐标轴平行时，在该轴上的截距为 ∞；

③ 取上述截距的倒数 $\frac{1}{p}$，$\frac{1}{q}$，$\frac{1}{r}$；

④ 将以上三数值化简为互质的整数比

$$\frac{1}{p}:\frac{1}{q}:\frac{1}{r}=h:k:l$$

⑤ 将所得指数插以圆括号 (hkl)，则为晶面指数。

3. 晶体的宏观对称性

(1) 晶体的宏观对称性与分子对称性的异同 晶体的宏观对称性，就是晶体的外形的对称性。它是由晶体微粒规则排列引起的，是晶体结构的周期性在宏观上的反映，因此晶体宏观对称性与分子对称性有不少相似之处。但是由于晶体是宏观物体，一般都呈现连续性与有限外形，这与属于微观粒子的分子不同，所以两者又有一定差别。

晶体具有的对称元素和对称操作分为以下几种：

① 对称轴和旋转操作；

② 对称面和反映操作；

③ 对称中心和反演操作；

④ 反轴和旋转反演操作。

前三种同分子对称性一致，第④种在晶体对称性中采用，而在

分子对称性中则常用旋映轴和旋转反映操作。

因为晶体宏观对称性受到点阵规律的限制，所以晶体中宏观对称元素有的不同于分子对称性。如对称轴n只能取$\underline{1}$、$\underline{2}$、$\underline{3}$、$\underline{4}$、$\underline{6}$五种，不存在$\underline{5}$重轴和超过$\underline{6}$的轴。而在分子中不受这一限制。反轴和旋转轴一样，也有$\bar{1}$，$\bar{2}$，$\bar{3}$，$\bar{4}$，$\bar{6}$五种反轴，无$\bar{5}$次反轴，但只有$\bar{4}$反轴是独立存在的对称元素。

在表示对称元素和对称操作时习惯上所用符号不同于分子对称性。

(2) 晶体的宏观对称元素　晶体的宏观对称元素只有 8 种：对称轴$\underline{1}$、$\underline{2}$、$\underline{3}$、$\underline{4}$、$\underline{6}$，对称面m，对称中心i和四次反轴$\bar{4}$。

(3) 晶体的宏观对称类型、晶系、晶族　晶体的 8 种宏观对称元素合理组合的方式只有 32 种，即所谓 32 种对称类型，也即晶体中只有 32 个点群。

对于 32 种对称类型归纳出七类特征对称元素，根据特征对称元素将晶体分为七个晶系。

① 立方晶系，含四个 3 次轴（$\underline{3}$）的晶体；

② 六方晶系，含有一个 6 次轴（$\underline{6}$）或一个 6 次反轴（$\bar{6}$）的晶体；

③ 四方晶系，含有一个 4 次轴（$\underline{4}$）或一个 4 次反轴（$\bar{4}$）的晶体；

④ 三方晶系，含有一个 3 次轴（$\underline{3}$）或一个 3 次反轴（$\bar{3}$）的晶体；

⑤ 正交晶系，含有三个互相垂直的 2 次轴（$\bar{2}$）（不含其他高次轴）或两个相互垂直对称面的晶体；

⑥ 单斜晶系，只含有一个 2 次轴（$\underline{2}$）（不含其他高次轴）或一个对称面的晶体；

⑦ 三斜晶系，只含i或$\bar{1}$。

高次轴就是二次轴以上的对称轴。七个晶系按所含高次轴的多少再分成三个晶族。

① 高级晶族。高次轴（$n>2$）多于一个。如立方晶系含有四

个高次轴。

② 中级晶族。高次轴只有一个。如六方、四方、三方晶系。

③ 低级晶族。无高次轴。如正交、单斜、三斜晶系。

4. 晶体的微观对称性

点阵是反映晶体结构周期性的几何形式。晶体的点阵结构也具有对称性，被称为微观对称性。

微观对称元素与对称操作，除包括宏观的对称操作、对称元素外，还包括无限图形中所特有的平移、平移与旋转、平移与反映构成的组合操作，与之相应的对称元素分别称为平移轴、螺旋轴和滑移面。

这样将晶体所特有的微观对称元素的旋转轴、对称面、对称中心、反轴、平移轴、螺旋轴和滑移面进行组合，只能得到 230 种微观对称类型，也称为 230 种空间群。

5. X 射线衍射法

(1) 衍射原理　X 射线是波长很短的电磁波，数量级为 100pm。当 X 射线照射晶体时与晶体中的原子（或离子、分子）所含有的电子发生作用，在 X 射线周期性变化的电磁场作用下电子随之而振动，这样振动着的电子，也就成为发射球面波的次生波源，其波长、频率、周期同入射 X 射线相同，只是方向发生了变化。晶体中每个原子都会有一定数目的电子，在 X 射线作用下，每个原子都成为 X 射线球面波的次生波源，当两个相邻的波源在某个方向上的波程差 Δ 等于波长 λ 的整数倍时，互相最大程度地增强，而在其他方向位相不同，则互相减弱。结晶学中将这种波的最大增强称为衍射，相应的方向称为衍射方向，将这些光的强度随着方向的变化情况记录下来，便得到衍射图形。根据晶体的衍射图形用来测定晶体结构。

(2) 布拉格方程式

$$2d_{hkl}\sin\theta_n = n\lambda \qquad (9\text{-}1)$$

式中，d_{hkl} 表示密勒指数为 (hkl) 的晶面间的距离；X 射线波长为 λ；θ 为衍射角；n 为衍射级数。

目前通用的是一级衍射情况，即

$$2d_{hkl}\sin\theta=\lambda$$

一般来说，布拉格方程主要是用来确定衍射方向。在已知入射光波长 λ 的情况下，确定最大衍射强度的角度 θ，可以方便求得 d。

例如，对于立方晶体有 $a=b=c$，两平行晶面间的距离 d 与晶面指数（hkl）的关系为

$$d_{hkl}=\frac{a}{(h^2+k^2+l^2)^{\frac{1}{2}}} \tag{9-2}$$

代入式（9-1）得

$$\sin^2\theta=\frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2+k^2+l^2) \tag{9-3}$$

由式（9-3）看出已知 X 射线波长 λ，测得衍射角 θ，就可以计算出晶胞参数 a。

6. 固体的能带理论

（1）固体的电子能带结构　晶体最大的特点是结构周期性。能带理论的出发点是晶体中的电子不再束缚于个别原子，而是在一个周期性变化的势场中运动，势能不是一个常数。各个电子基本上是互相独立的。这表明能带理论是一个单电子理论。该理论阐明在周期势场中单个电子的基本特征。

目前固体能带计算方法有多种，如紧束缚法，该理论将晶体看成一个巨大的“分子”。认为“分子”中的价电子基本上在相应的离子附近，主要受到该离子的作用，两者较紧密地结合着，其他离子的作用是次要的，故称为紧束缚法。这表明晶体轨道与组成晶体原子的原子轨道有直接的关系。如果晶体有 N 个原子，晶体轨道可用 N 个原子轨道的线性组合来近似，因而得到 N 个遍及整块晶体的离域轨道。相应有 N 个分立的能级。组成晶体的原子数 N 越多，分裂后的能级也越多，能带越密集，密集的能量范围叫能带，对应价电子能级分裂成的能带称为价带。

价带可能被电子填满叫满带，无电子填充时叫做空带。也可能半充满或部分充满电子。位于半充满或部分充满价带中的电子，在

外电场作用下，有可能在该能带中的不同能级改变其分布状况，可以得到净的电子流，即可以导电。这时部分填充的能带叫做导带。

满带中无空的能级，电子在各能级上的排列方式只有一种，所以有无外电场作用，都不会产生净的电子流，即对导电无贡献。

空带中由于没有电子，当然不可能产生电子流，即对导电无贡献。空带和满带之间可能有一个能量间隔，这个间隔称为禁带。

① 导体的电子能带结构。具有半充满的能带或空带与满带重叠，满带中的电子可以流入或跃迁入空带，则此时空带有了电子，变成了导带，原来满带因缺少了电子，也变成了导带，因此是电子的良导体，见图 9-4(a)。

② 绝缘体的电子能带结构。绝缘体的特征是只有满带和空带，而满带与相邻的空带之间存在很宽的禁带，相应的能量间隔 $E_g \geqslant$ 5eV。在一般条件下，满带中的电子不能跃入空带，即不能形成导带，见图 9-4(b)。

③ 半导体的电子能带结构。半导体的满带与相邻空带间的禁带比较狭窄，能量间隔 $E_g<2$eV，但在一般激发条件下，满带中的电子还能够跃入空带，使空带有电子，满带中缺少电子，都能参与导电。由于能量间隔的存在，电子跳跃不如导带那么容易，因而半导体的电阻率比导体高得多，见图 9-4(c)。

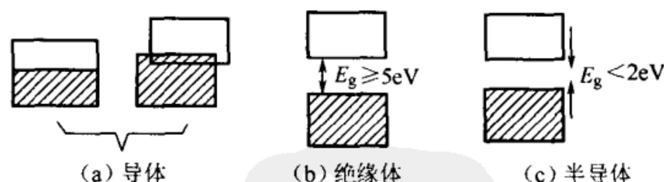


图 9-4 三种类型固体的能带结构

(2) 费米能级 固体中的电子按能级的分布服从费米-狄拉克 (Femi-dirac) 统计。对于系统的平衡态，该统计得出分布在能级 E 上的电子数 n 为

$$n=\frac{g}{e^{\frac{E-E_f}{k_B T}}+1} \tag{9-4}$$

式中，g 为处于能级 E 时电子的微观状态 ψ_1，ψ_2，…，ψ_g 的数目，即简并度。在能级为 E 的每个微观状态平均分布的电子数，即一个电子出现在能级为 E 时每个状态的几率为

$$f(\mathrm{E})=\frac{n}{g}=\frac{1}{e^{\frac{E-E_f}{k_B T}}+1} \tag{9-5}$$

式中，$f(E)$ 称为费米分布函数；k_B 是玻尔兹曼常数；参数 E_f 称为费米能级或固体内电子的化学势，它的含义是在体积不变的条件下，系统增加一个电子所需的自由能。E_f 是温度 T 和电子数 n 的函数。

7. 金属晶体

(1) 金属键

① 自由电子模型。这个模型认为金属中的原子按一定的周期性排列着。金属中的价电子好像理想气体一样，彼此之间无相互作用。它们在周期排列的离子（失去价电子的原子）中受到力场的作用，这个作用可近似用一个不变的平均力场来描述，即势能为一常数。通常取平均势能为零。这表明电子在整个金属中比较“自由”地运动。这些自由“电子”，又同失去价电子的正离子吸引在一起，形成金属晶体，金属的这种结合力，称为金属键。

金属键的自由电子模型虽然能够解释金属的许多特性，但该模型忽略了电子间的排斥作用，当在解释金属导电、导热等特性时，按自由电子模型；而在解释金属键强度时却必须承认电子与离子间存在着引力，显然这是矛盾的。另外这种模型不能解释不同金属导电性的差别，因此需要建立新的模型来说明金属键的本质。

② 金属的能带理论。认为晶体中的价电子不再束缚于个别原子，而是在周期排列的正离子和其他电子所组成的势场中运动，电子势能不能视为常数，即价电子在周期性势场中运动。

认为金属键的实质是价电子公有化于整个金属“大分子”中的离域多中心键。由于遍布分子整体的多中心离域键的形成，使体系能量降低，稳定性增加，也引起金属物理性质和化学性质的改变，使金属在晶体结构中表现出高配位数和密堆积等特点。这些特点说

明了金属键无饱和性和无方向性，同时，由于金属能带结构特征，具有导带以及满带与空带重叠，因此具有良好导电、导热性与延展性。

（2）等径圆球的密堆积　常见的有两种最密堆积。

① 立方最密堆积。将密堆积层的相对位置按着…$ABCABC$…来表示。从这种密堆积中可以分出面心立方晶胞，故称为立方最密堆积，记为 A_1 型。面心立方晶胞含有 4 个金属原子，可抽象为 4 个点阵点。每个阵点对应一个结构基元。显然 A_1 型堆积的空间点阵的单元有四个结构基元，每个基元对应一个原子。

② 六方最密堆积。将密堆积层的相对位置按着…$ABAB$…来表示。从这种密堆积中可以分出六方晶胞，故称为六方最密堆积，记为 A_3 型。六方晶胞含有两个金属原子，这两个原子只能抽象成一个点阵点。这一个点阵点对应一个结构基元，才能满足 A_3 型堆积点阵的性质。即 A_3 型堆积的空间点阵单元只有一个结构基元，每个基元对应 2 个金属原子。

金属晶体结构中，除 A_1 和 A_3 两种常见的结构外，还有体心立方堆积（A_2 型）可以分出体心立方晶胞。每个晶胞中有两个金属原子，抽象成两个结构基元，即 1 个结构基元对应一个金属原子。四面体堆积（A_4 型）可以分出面心立方晶胞。例如金刚石，每晶胞中有 8 个碳原子。每两个原子抽象成一个点阵点，形成面心立方点阵单元，有 4 个结构基元。每个基元对应两个碳原子。

（3）金属原子半径　对于 A_1 和 A_3 型结构，只要把最近邻金属原子间的距离除以 2，即得到金属原子半径。金属原子半径与晶体结构有关，若一种金属有两种结构，则可能有两种原子半径，这是因为原子间的接触距离决定于原子的配位情况。如配位数为 12 的 A_1 和 A_3 型金属原子半径为 1.00，配位数为 8 的 A_2 型的金属原子半径约为 0.97。

8. 离子晶体

（1）离子键与离子晶体的结构　离子晶体主要通过正负离子之

间静电力作用而结合在一起，这种化学键称为离子键。在离子晶体中一般正、负离子都具有球形对称的电子云，故离子键也和金属键一样，没有方向性和饱和性。由于正负离子大小不同，其结构可看成正负离子形成的不等径圆球密堆积，通常是负离子按 A_1、A_2、A_3 型等密堆积，正离子则占据四面体空隙和八面体空隙。显然此种情况下正离子配位数最大不超过 8，大多数正离子配位数为 6 和 4。

（2）离子晶体的最简单结构型式

① NaCl 晶型，属于立方晶系，面心立方点阵，配位数为 6∶6，都是八面体配位。

② CsCl 晶型，属于立方晶系，简单立方点阵，配位数为 8∶8。

③ 立方 ZnS 晶型，属于立方晶系，面心立方点阵，配位数为 4∶4。

④ 六方 ZnS 晶型，属于六方晶系，六方点阵，配位数为 4∶4。

⑤ CaF_2 晶型，属于立方晶系，面心立方点阵，配位数为 8∶4（Ca^{2+} 的配位数为 8，F^- 的配位数是 4）。

⑥ 金红石 TiO_2 晶型，属于四方晶系，简单四方点阵，配位数为 6∶3（Ti^{4+} 的配位数为 6，氧的配位数为 3）。

（3）点阵能的计算公式　波恩（Born）与朗德（Lande）假设晶体中离子间存在静电库仑力和短程排斥力，从理论上导出计算点阵能的公式（以 $kJ \cdot mol^{-1}$ 计）为

$$V=\frac{138.9\times10^{-9}\alpha Z^{+}Z^{-}}{R_e}\left(1-\frac{1}{m}\right) \tag{9-6}$$

式中，R_e 为相邻正、负离子间的平衡距离；Z^+、Z^- 为正负离子所带的电荷；m 为波恩指数，按离子的电子构型采取 5～12 的数值（见教材表 9-6）；α 为马德隆（Madlung）常数。

（4）离子半径　在离子晶体中相邻正、负离子之间平衡距离，视为离子半径之和。利用 X 射线可精确测定其值。由于正、负离子半径大小不同，如何从正、负离子的平衡距离找到正、负离子半径的分界线，不同的划分方法，将会得到有差别的结果。

这里介绍大家普遍接受的鲍林提出来的计算方法。

鲍林从五个晶体（NaF、KCl、RbBr、CsI 和 Li_2O）的核间距的数据出发，应用半经验方法推出大量的离子半径。他认为离子的大小主要取决于最外层的电子分布，对于相同电子层的离子，其最外层电子分布应与有效核电荷成反比，有效核电荷等于核电荷 Z 减去屏蔽常数 σ，所以离子半径可由式（9-7）表示

$$R_1=\frac{C_n}{Z-\sigma} \qquad (9\text{-}7)$$

式中，R_1 为单价离子半径；C_n 是由外层主量子数 n 决定的常数，对于主量子数相同的离子取值相同；Z 是原子序数，$Z-\sigma$ 表示有效核电荷；屏蔽常数 σ 则取决于离子的电子构型，σ 可按 Slater规则估算。

用这种方法计算 1-1 价离子晶体所得的半径，称为离子单价半径，在非单价离子的晶体中，对电价为 Z 的离子半径 R_Z，可通过式（9-8）由单价半径导出

$$R_Z=R_1(Z)^{-2/(m-1)} \qquad (9\text{-}8)$$

式中，m 为波恩指数。

（5）离子晶体结构的鲍林规则

第一规则：关于正离子配位多面体规则。在正离子的周围形成负离子配位多面体，正、负离子距离取决于半径之和，而配位数取决于半径之比。

第二规则：关于离子电价规则，在稳定的离子晶体中，每个负离子的电价 Z_- 等于或近似等于从邻近的正离子至该负离子的各静电键的强度总和。

设 Z_+ 为正离子所带电荷，ν 为它的配位数，即正离子周围的负离子数，则正离子与每个配位负离子的静电键的强度 S_i 定义为

$$S_i=\frac{Z_+}{\nu} \qquad (9\text{-}9)$$

而负离子电荷 Z_-，按这一规则为

$$Z_-=\sum_i S_i=\sum\frac{Z_+}{\nu} \qquad (9\text{-}10)$$

求和 i 表示负离子周围的正离子数，即负离子的配位数。

第三规则：关于配位多面体棱和面的规则。在一配位结构中，共用的棱，特别是共用面的存在，会降低晶体结构的稳定性，正离子的价数越高，配位数越少，则这一效应越显著。

鲍林规则共有五条，不过第四规则是第三规则的推论，第五规则应用范围有限，因此，第一、第二、第三规则是主要的。

9. 共价晶体与分子晶体

(1) 共价晶体

① 共价晶体也叫原子晶体。晶体中的原子通过共价键结合起来的。由于共价键有饱和性和方向性，因而原子间不能采取密堆积方式，所以在共价晶体中原子的配位数一般都比较小（配位数小于4）。又因为共价键结合力比离子键结合力强，故共价晶体的硬度和熔点都比较高。

② 典型的共价晶体

a. 单质，金刚石等；

b. AB 型，ZnS、AgI、SiC 等；

c. AB_2 型，SiO_2（白硅石）、BeF_2 等。

(2) 分子晶体

① 分子间以范德华力或氢键形成的晶体称为分子晶体。

② 常见的分子晶体

a. 非金属单质晶体。稀有气体以及 H_2、N_2 卤素等，在低温时以范德华力形成分子晶体。

b. 非金属化合物晶体。氢氧化物、卤化物、氢化物、氧化物和硫化物等晶体，以及有机物的晶体，大都属于分子晶体。

c. 氢键晶体。HF，$H_2C_2O_4$，H_2O 等以氢键形成晶体。

10. 实际晶体的缺陷

(1) 点缺陷

① 空位与填隙原子缺陷；

② 杂质缺陷；

③ 非化学计量结构缺陷。

(2) 线缺陷　刃位错和螺旋位错。

(3) 表面缺陷　表面存在台阶面：包括台面、阶面、扭折、坑角、吸附原子、台面空位等。

四、习题解答

9-1　写出晶体中可能独立存在的对称元素。

解：晶体存在宏观对称性与微观对称性。

对于宏观对称性存在以下对称元素：$\underline{1}$，$\underline{2}$，$\underline{3}$，$\underline{4}$，$\underline{6}$，$\bar{4}$，m，i。

对于微观对称性存在以下对称元素：除包含宏观的 8 种对称元素外，还有平移轴、螺旋轴和滑移面。

9-2　按等径圆球密堆积方式，计算 A_1 型密堆积晶体的空间利用率（晶胞中球体积与晶胞体积之比）。

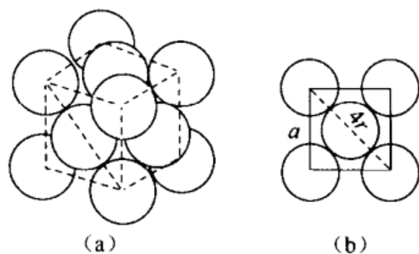


图 9-5　A_1 型立方晶体

解：图 9-5(a) 是 A_1 型最密堆积和截取的立方晶胞。将其中的一个面及其所联系的 5 个球另画出，如图 9-5(b)。由图可见，等径圆球相互接触的位置是在立方晶胞的面对角线的方向上。设圆球半径为 r，则面对角线为 $4r$；立方晶胞的边长（即其中每个正方形面的边长）为 a。由勾股定理知

$$\sqrt{2}a=4r$$

$$r=\frac{\sqrt{2}}{4}a$$

晶胞体积

$$V_{晶胞}=a^3=(2\sqrt{2}r)^3=16\sqrt{2}r^3$$

晶胞的球数为 4（定点各$\frac{1}{8}$，面心各$\frac{1}{2}$），则总的球体积为

$$V_{球}=4\times\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)=\frac{16}{3}\pi r^3$$

于是，空间占有率为

$$\frac{V_{球}}{V_{晶胞}}=\frac{\frac{16}{3}\pi r^3}{16\sqrt{2}r^3}=\frac{\pi}{3\sqrt{2}}\times100\%=74.05\%$$

9-3 将下列晶体分为离子晶体、共价晶体、金属晶体和分子晶体。

(a) Ca；(b) CO_2；(c) SiO_2；(d) BaO；(e) N_2；(f) $CsNO_3$；(g) Cs

解：金属晶体 Ca，Cs；离子晶体 $CsNO_3$，BaO；共价晶体 SiO_2；分子晶体 N_2，CO_2。

9-4 铁在 25℃时晶体为体心立方晶胞，边长 $a_0=286.1$pm，求铁原子间最近的距离。

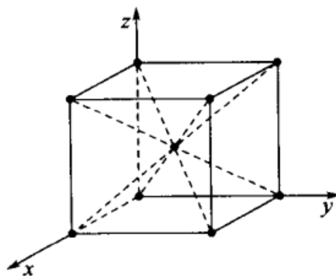


图 9-6 体心立方晶胞

解：参见图 9-6，以体心立方晶胞一个顶点的原子为原点，其坐标为(000)，体心位置原子的分数坐标为($\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$)，此两点为最近的距离。

$$d=\sqrt{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2}\cdot a_0$$

$$d=\sqrt{(\frac{1}{2}-0)^2+(\frac{1}{2}-0)^2+(\frac{1}{2}-0)^2}\cdot a_0$$

$$=\frac{\sqrt{3}}{2}\times286.1$$

$$=247.8\ (\text{pm})$$

9-5 在 ZnS、CaF_2、TiO_2 晶胞中每种离子各有多少？

解：ZnS 有两种晶型，一种闪锌矿晶型，如图 9-7(a) 所示，属于立方晶系，面心立方点阵。由图 9-7 看出 8 个顶点各一个 Zn^{2+}，6 个面心各一个 Zn^{2+}，共有 $\frac{1}{8}\times8+\frac{1}{2}\times6=4$。

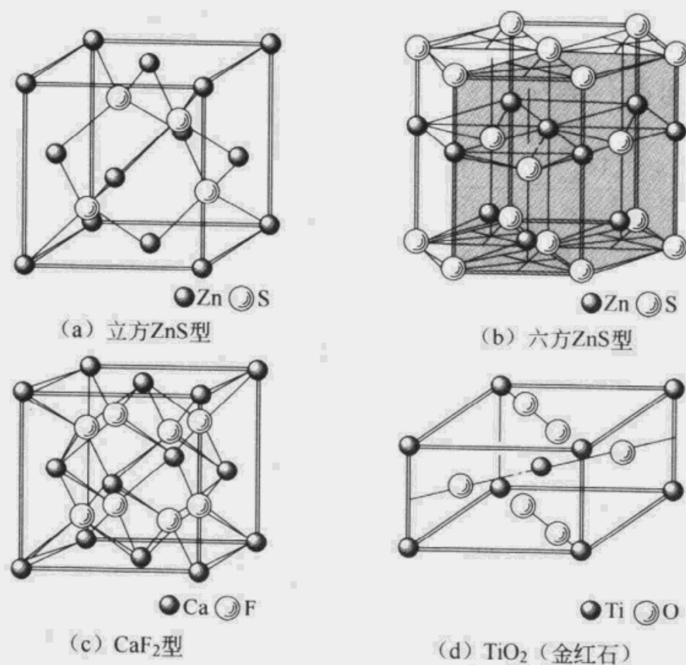


图 9-7 离子晶体的最简结构

位于晶胞内有 4 个 S^{2-}，所以晶胞中 Zn^{2+} 与 S^{2-} 各 4 个。

另一种是纤锌矿晶型，如图 9-7(b) 所示，属于六方晶系，六方点阵。由图中分析可知，有 2 个 Zn^{2+}，2 个 S^{2-}。

CaF_2 晶型，如图 9-7(c) 所示，属于立方晶系，面心立方点阵。由图中看出，8 个顶点各有一个 Ca^{2+}，六个面心各有一个 Ca^{2+}，共有 $\frac{1}{8}\times8+\frac{1}{2}\times6=4$。

F^- 离子位于晶胞之中，共有 8 个。所以晶胞中有 4 个 Ca^{2+}，8 个 F^-。

TiO_2（金红石）晶型，如图 9-7(d) 所示，属于四方晶系，简单四方点阵。由图中看出，位于 8 个顶点各有一个 Ti^{4+}，晶胞内含有一个 Ti^{4+}，共有 $\frac{1}{8}\times8+1=2$。

O^{2-} 离子有 4 个。

9-6 写出与晶轴相截于（$2a,3b,c$），（$6a,3b,3c$），（$2a,-2b,-3c$）的各晶面的 Miller 指数。

解：(a) $\frac{1}{2}:\frac{1}{3}:\frac{1}{1}=3:2:6$ (3 2 6)

(b) $\frac{1}{6}:\frac{1}{3}:\frac{1}{3}=1:2:2$ (1 2 2)

(c) $\frac{1}{2}:\frac{1}{\bar{2}}:\frac{1}{\bar{3}}=3:\bar{3}:\bar{2}$ $(3\,\bar{3}\,\bar{2})$

9-7 画一个正交晶胞，并指出（100）、（010）、（011）、（011）及（101）诸面。

解：正交晶胞见图 9-8。

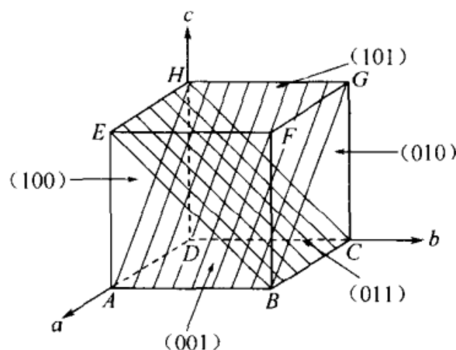


图 9-8 正交晶胞

$ABFE$(100)，$BCGF$(010)，$EFGH$(001)，$BCHE$(011)，$ABGH$(101)。

9-8 求 (a) 简单立方晶胞；(b) 体心立方晶胞；(c) 面心立方晶胞；(d) 金刚石的面心立方晶胞中含有多少个原子？

解：(a) 简单立方晶胞，8 个顶点各有一个原子，所以 $\frac{1}{8}\times 8=1$ 只含有一个原子。

(b) 体心立方晶胞，8 个顶点各有一个原子，晶胞内含有一个原子，所以 $\frac{1}{8}\times 8+1=2$，含有两个原子。

(c) 面心立方晶胞，8 个顶点各有一个原子，六个面心各一个

原子，所以$\frac{1}{8}\times8+\frac{1}{2}\times6=4$，含有 4 个原子。

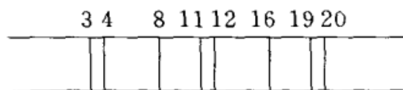
(d) 金刚石的面心立方晶胞，8 个顶点各有一个原子，六个面心各有一个原子，晶胞内含有 4 个原子，所以$\frac{1}{8}\times8+\frac{1}{2}\times6+4=8$，含有 8 个原子。

9-9 铜晶体为边长 361pm 的面心立方点阵，试估计使用 154pm X 射线时，所得到的粉末衍射图案形式，并求铜的密度。

解：铜晶胞为面心立方点阵，含有 4 个铜原子

$$\rho=\frac{4M}{La^3}=\frac{4\times63.6\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times10^{-3}}{6.02\times10^{23}\text{mol}^{-1}\times(3.61\times10^{-10}\text{m})^3}$$
$$=8.98\times10^3\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

所得的粉末衍射图案形式为



9-10 在 298K，α-Mn 的密度 $\rho=7.40\times10^3\text{kg}\cdot\text{m}^3$，单位格子含 $Z=2\times29$Mn 原子，求晶胞边长。

解：晶胞边长 a 为

$$a=\left(\frac{2\times29\times M}{\rho L}\right)^{\frac{1}{3}}=\left(\frac{2\times29\times54.94\times10^{-3}}{7.4\times10^3\times6.02\times10^{23}}\right)^{\frac{1}{3}}$$
$$=8.94\times10^{-10}\ (\text{m})=894\ (\text{pm})$$

9-11 Pd$K\alpha$ X 射线波长是 58.6pm，则其 X 射线管负极和正极（靶）间的最小电压 V 是多少。

解：

$$E=h\nu=h\frac{c}{\lambda}=qV$$

式中，q 为电子电荷，$q=1.602\times10^{-19}$C，则最小电压 V 为

$$V=\frac{hc}{q\lambda}=\frac{6.626\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}\times3\times10^8\text{m}\cdot\text{s}^{-1}}{1.602\times10^{-19}\text{C}\times58.6\times10^{-12}\text{m}}$$
$$=2.1\times10^4\ \text{V}$$

9-12 NaCl 是面心立方晶胞，其密度 $\rho=2163\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，求晶胞的体积是多少？

解：晶胞体积 $V=a^3$，已知面心立方晶胞含有 4 个 NaCl 即 4 个 Na^+，4 个 Cl^-。NaCl 的相对分子质量 58.44。

体积

$$V=a^3=\frac{4M}{\rho L}$$
$$=\frac{4\times58.44\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times10^{-3}}{2163\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\times6.02\times10^{23}\text{mol}^{-1}}$$
$$=1.79\times10^{-28}\ \text{m}^3$$

9-13 萤石有一面心立方点阵形式，单位格子中含有 4 个 CaF_2 分子。在 25℃以 $\lambda=154.2\text{pm}$ 的 X 射线于（111）面发生衍射，衍射角 $\theta=14.18°$，求单位格子边长和 25℃ CaF_2 的密度。

解：

$$\lambda=2d\sin\theta$$
$$d=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

代入上式经变换得

$$a=\frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2\sin\theta}$$

代入有关数据

$$a=\frac{\sqrt{3}\times0.1542\times10^{-9}\text{m}}{2\sin14.18°}=0.545\times10^{-9}\text{m}$$

萤石是面心立方晶胞，含有 4 个 CaF_2 分子

摩尔质量 $M=78.08\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\rho=\frac{4M}{La^3}$$
$$=\frac{4\times78.08\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times10^{-3}}{6.02\times10^{23}\text{mol}^{-1}\times(0.545\times10^{-9}\text{m})^3}$$
$$=3202\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}=3.202\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

9-14 某立方晶胞边长 $a=564\text{pm}$，求晶胞（420）面间的

距离。

解：已知立方晶胞边长 a 与晶胞面间距 d 的关系为

$$d=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

由晶面指数（420）知

$$h=4,\ k=2,\ l=0$$

晶胞边长 $a=564\text{pm}=5.64\times10^{-10}\text{m}$

代入上式得

$$d=\frac{5.64\times10^{-10}\text{m}}{\sqrt{4^2+2^2+0^2}}$$
$$=1.26\times10^{-10}\text{m}=126.1\text{pm}$$

9-15 一束 $\lambda=300\text{pm}$ 的 X 射线，使 $a=500\text{pm}$ 的简单立方格子（100）平面产生衍射光束，问 X 射线的衍射角是多少？

解：已知立方晶胞边长 a 与晶胞面间距离 d 的关系为

$$d=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

由布拉格方程知

$$2d\sin\theta=\lambda$$

代入上式得

$$\frac{\lambda}{2\sin\theta}=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

整理得

$$\sin\theta=\frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2a}$$

由晶面指数（100）知

$$h=1,\ k=0,\ l=0$$

由题意知

$$\lambda=300\text{pm}=3\times10^{-10}\text{m},\ a=500\text{pm}=5\times10^{-10}\text{m}$$

代入上式得

$$\sin\theta=\frac{3\times10^{-10}\text{m}\times\sqrt{1^2+0^2+0^2}}{2\times5\times10^{-10}\text{m}}=0.3$$

$\theta = 17.5°$

9-16 一简单立方晶胞边长为470pm，X射线$\lambda = 154$pm，求（110）平面的衍射角。

解：同上题公式

$$\sin\theta = \frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2a}$$

由晶面指数（110）知

$$h=1,\ k=1,\ l=0$$

由题意知

$$a = 470\text{pm} = 4.7\times10^{-10}\ \text{m}$$
$$\lambda = 154\text{pm} = 1.54\times10^{-10}\ \text{m}$$

代入上式得

$$\sin\theta = 0.2317$$
$$\theta = 13.4°$$

9-17 金刚石为面心立方晶胞，边长$a = 356.7$pm，若最邻近原子坐标为（0,0,0）和（$\frac{1}{4}$,$\frac{1}{4}$,$\frac{1}{6}$），求C—C键长。

解：键长R可由下式求出

$$R = \sqrt{(x_2-x_1)^2+(y_2-y_1)^2+(z_2-z_1)^2}a$$

代入有关数据

$$R = \sqrt{\left(\frac{1}{4}-0\right)^2+\left(\frac{1}{4}-0\right)^2+\left(\frac{1}{6}-0\right)^2}\times356.7\text{pm}$$
$$= 139.5\ \text{pm}$$

9-18 金属钠晶体具有体心立方晶胞，晶胞参数$a = 0.429$，假设钠原子是坚硬球，在晶胞中刚好接触，求钠原子半径及金属钠密度。

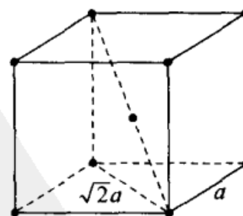


图9-9 体心立方晶胞

解：(a) 求钠原子半径

由图9-9可见立方体对角线可以看成三个钠原子刚好接触。如果钠原子是坚硬球，若球

半径为 r，则体对角线长为 $4r$。已知立方体边长为 a，可得面对角线为$\sqrt{2}a$，两者与体对角线有如下关系

$$a^2+(\sqrt{2}a)^2=(4r)^2$$

$$a^2+2a^2=16r^2$$

$$r=\sqrt{\frac{3}{16}}a$$

已知 $a=0.429\text{nm}$

代入上式得

$$r=\sqrt{\frac{3}{16}}\times 0.429\text{nm}$$

$$=0.186\text{nm}=186\text{pm}$$

(b) 求金属钠密度

由于金属钠是体心立方晶胞，晶胞含有钠原子数为 2，所以金属钠的密度为

$$\rho=\frac{2M}{La^3}$$

式中，M 为钠原子摩尔质量；L 为阿伏加德罗常数。晶胞参数 $a=0.429\text{nm}$，将有关数据代入上式得

$$\rho=\frac{2\times 22.99\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times 10^{-3}}{6.02\times 10^{23}\text{mol}^{-1}\times(4.29\times 10^{-10}\text{m})^3}$$

$$=967.4\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

9-19 金属银晶体具有面心立方晶胞，晶胞参数 $a=0.4086\text{nm}$，用 Cu$K\alpha$ 产生的 X 射线，一组在（111）面发生衍射，若入射波长 $\lambda=0.154\text{nm}$，求衍射角 θ。

解：同题 9-15 导出公式

$$\sin\theta=\frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2a}$$

由晶面指数（111）知

$$h=1,\ k=1,\ l=1$$

已知 $a=0.4086\text{nm}$，$\lambda=0.154\text{nm}$

将有关数据代入上式

$$\sin\theta=\frac{0.154\text{nm}\sqrt{1^2+1^2+1^2}}{2\times0.4086\text{nm}}$$

$$=0.3264$$

$$\theta=19.05°$$

9-20 在 25℃、斜方硫晶胞参数 $a=1.0465\text{nm}$，$b=1.2866\text{nm}$，$c=2.4486\text{nm}$，密度 $\rho=2067\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，求单位晶胞硫的原子数。

解：斜方硫属斜方晶系，又称正交晶系，晶胞参数 $a\neq b\neq c$，$\alpha=\beta=\gamma=90°$，所以正交晶胞的体积 $V=abc$。

硫的密度为

$$\rho=\frac{nM}{LV}=\frac{nM}{Labc}$$

式中，M 为硫的相对分子质量，由于硫分子为 S_8，所以要计算硫的原子数时，M 取硫的相对原子质量，$M=32.07$。n 为晶胞中所含 S 的原子数。

$$n=\frac{\rho Labc}{M}$$

将有关数据代入上式

$$n=\frac{2067\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\times(1.0465\times1.2866\times2.4486)\times10^{-27}\text{m}^3\times6.02\times10^{23}\text{mol}^{-1}}{32.07\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$=127.9$

$=128$ 个硫原子

$$\frac{128}{8}=16\text{ 个硫分子}$$

五、补充习题解答

1. 填空题

(1) 属于立方晶系的晶体可抽象出的点阵类型有________________________；晶体按对称性分共有______个晶系；晶体的空间点阵型式共有______种。

(2) 晶体的宏观对称操作集合构成______个对称类型，晶体的微观对称操作集合构成______个空间群。

(3) 立方晶系特征对称元素为__________________。

(4) (312) 晶面在 a、b、c 轴上的截距分别为_____，_____，_____。

(5) 金属钠具有立方体心点阵结构，其 (110) 晶面间距为 303pm，其 (111) 晶面间距则为________。

(6) 立方晶体 (112) 晶面的四级衍射可看作__________晶面的一级衍射。

(7) 从 CsCl 晶体中能抽出______点阵，结构基元是______，所属晶系的特征对称元素是________。

(8) 晶体宏观外形中的对称元素可有_____，_____，_____，_______四种类型；晶体微观结构中的对称元素可有__________，________，________，________，________，________，________七种类型。

(9) 等径圆球的立方最密堆积中，球数∶八面体空隙数∶四面体空隙数=____∶____∶____。

(10) NaCl 晶体的空间点阵型式为____________；CsCl 晶体的空间点阵型式为____________。

(11) 已知 KCl 晶体具有 NaCl 型结构，Cl^- 和 K^+ 离子半径分别为 181pm 和 133pm，则 KCl 晶体的晶胞参数 a=__________。

(12) NaCl 晶体中负离子的堆积型式为________________，正离子填入____________的空隙中。CaF_2 晶体中负离子的堆积型式为__________，正离子填入____________的空隙中。

(13) 常用晶格能来表示__________键的强弱；用偶极矩来量度__________极性的大小。

(14) 已知 Ca^{2+} 和 O^{2-} 离子半径分别为 99pm 和 140pm，CaO 晶体中 O^{2-} 按立方最密堆积排列，晶体结构完全符合离子晶体的结构规律。Ca^{2+} 填入_________空隙中，晶体所属的点群为______，晶胞参数为________，晶体密度为_______________（Ca 的相对原

子质量40.0)。

(15) A_3 型密堆积可得到______晶胞，含有____个球，____个结构基元，特征对称元素为____________。

答案：(1) 立方P，立方F，立方I；7；14；(2) 32，230；(3) 4个$\underline{3}$次轴；(4) $2a$，$6b$，$3c$；(5) 247pm；(6) (448)；(7) 简单立方，Cs^+或Cl^-，4个$\underline{3}$次轴；(8) 旋转轴，镜面，对称中心，反轴；旋转轴，镜面，对称中心，反轴，平移轴，螺旋轴，滑移面；(9) 1，1，2；(10) 立方面心，简单立方；(11) 628pm；(12) 立方最密堆积，八面体，简单立方，立方体；(13) 离子，分子；(14) 八面体，O_h，478pm，3.36g·cm^{-3}；(15) 六方，2，1，1个$\underline{6}$次轴。

2. 选择题

(1) X射线的产生是由于

A 原子内层电子能级间的跃迁

B 原子的价电子能级间的跃迁

C 原子轨道能级间的跃迁

D 分子转动能级间的跃迁

(2) 有一AB晶胞，其中A和B原子的分数坐标为$A(0,0,0)$，$B\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$，它属于

A 立方体心点阵　　　　B 立方面心点阵

C. 立方底心点阵　　　　D 立方简单点阵

(3) (211) 晶面表示了晶面在晶轴上的截距为

A $2a,b,c$　　B $a,2b,2c$　　C a,b,c

D $2a,b,2c$　　E $2a,2b,c$

(4) CaS晶体已由粉末法证明具有NaCl型结构，其第一条衍射线的衍射指标是

A 100　　B 110　　C. 111

D 210　　E 211

(5) KBr晶体中K^+的半径为133pm，KBr的键长为328pm，

其负离子配位多面体的形状为

A　直线形　　B　正方形　　C　四面体形　　D　八面体形

(6) 对于金刚石晶体结构，下面叙述何者不对

A　类似于立方 ZnS 型结构　　B　晶胞中含四个碳原子

C　空间利用率仅 34.01%　　D　属 A_4 堆积方式

(7) 与 a 轴垂直的面的晶面指标是

A　(112)　　B　(100)　　C　(010)

D　(001)　　E　(111)

(8) 有一 AB_4 型晶体，属立方晶系，每个晶胞中有 1 个 A 和 4 个 B，1 个 A 的坐标是 $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$，4 个 B 的坐标分别是 (0,0,0)，$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$，$\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$，$\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$，此晶体的点阵类型是

A　立方 P　　B　立方 I　　C. 立方 F

D　立方 C　　E. 不能确定

(9) 面心立方金属晶体的一个晶胞中，正四面体空隙数与正八面体空隙数分别为

A　4，1　　B　8，1　　C　8，4　　D　4，2

(10) 两个晶面与晶轴分别相交于 $(a,2b,-c)$ 和 $(2a,6b,3c)$，则它们的晶面指标分别为

A　$(1\,2\,\bar{1})$，$(2\,6\,3)$　　B　$(1\,2\,\bar{1})$，$(3\,1\,2)$

C　$(2\,1\,\bar{2})$，$(3\,1\,2)$　　D　$(2\,1\,\bar{2})$，$(2\,6\,3)$

(11) 金属铜为 A_1 结构，其晶胞型式和结构基元分别是

A　立方面心，4 个 Cu 原子　　B　立方体心，2 个 Cu 原子

C　立方体心，1 个 Cu 原子　　D　立方面心，1 个 Cu 原子

(12) 已知某金属晶体的结构属于 A_3 型堆积，其原子半径为 r，则它的边长 b、c 等于

A　$b=2r$，$c=\frac{4\sqrt{2}r}{\sqrt{3}}$　　B　$b=c=\frac{4r}{\sqrt{3}}$

C　$b=\frac{4r}{\sqrt{3}}$，$c=\frac{4r}{\sqrt{2}}$　　D　$b=c=\frac{4r}{\sqrt{2}}$

(13) 立方点阵中下列型式不存在的是

A　立方 I　　B　四方 C　　C　四方 I　　D　正交 C

(14) 晶体不可能属于的点群是

A　D_{3h}　　B　Q_h　　C　D_{5h}　　D　T_d

(15) 晶体中原子层间距是 404pm，当用 Cu 的 λ 射线（λ=154pm）进行照射时，发生一级反射的角度是

A　10°59′　　B　22°54′　　C　12°5′　　D　5.23°

答案：(1) A；(2) D；(3) B；(4) C；(5) D；(6) B；(7) B；(8) A；(9) C；(10) C；(11) A；(12) A；(13) B；(14) C；(15) A

3. 问答题

(1) 什么是结构基元？

答：晶体的微粒（原子、离子或分子）在空间作有规律的排列，按着同一结构单位及取向周期重复，这个特点叫做晶体结构的周期性。周期重复的结构单位，就是在空间排布上，每隔相同的距离重复出现的微粒或微粒按一定结构组成的集团，称为结构基元，简称基元。在整个晶体中基元的环境是相同的。

(2) 空间点阵的单元是什么？如何计算单元中的阵点？

答：空间点阵的单元是平行六面体，其阵点的计算方法如下。

对于每个平行六面体，每个角顶处的阵点为八个同样的平行六面体共用，该点对每个平行六面体的平均贡献为$\frac{1}{8}$点，因此只有 8 个角顶有阵点的平行六面体包含 $8\times\frac{1}{8}=1$ 个阵点；若在棱边中点，它为四个同样的平行六面体共用，平均对每个平行六面体的贡献为$\frac{1}{4}$个；在平行六面体面上的阵点，为两个同样的平行六面体共用，对有关平行六面体的贡献为$\frac{1}{2}$；在平行六面体内部的阵点贡献为 1。由此可以计算每个平行六面体分摊到多少阵点。

(3) 在空间点阵型式中，符号 P、I、F、C、R、H 各代表什

么意义？

答：在点阵单元中只含有一个阵点，即素单位，称为简单点阵型式，用符号 P 表示，称为简单（P）。有的在平行六面体的体心位置有阵点，用符号 I 表示，称为体心（I）；有的在六个面心处有阵点，用符号 F 表示，称为面心（F）；有的在上下底面心处有阵点，用符号 C 表示，称为底心（C）。三斜、三方和六方只有素单元无复单元，所以它们各只有一种简单点阵型式。习惯上还分别用符号 R 和 H 表示三方和六方。

（4）写出晶体与点阵的对应关系，实际晶体对理想晶体的偏离如何？

答：晶体与点阵的对应关系见表 9-1。

表 9-1　晶体与点阵的对应关系

空间点阵（无限）	空间格子	阵点	点阵单位	平面点阵	直线点阵	点阵参数	抽象的
晶体（有限）	晶格	基元	晶胞	晶面	晶棱	晶胞参数	具体的

实际晶体偏离理想晶体，因为：

（a）晶体外形不能是无限的。以铜的晶体为例，铜的晶胞长度为 361pm，以 1mm 长的晶体计，则排列了 2.8×10^6 个晶胞。处于边缘的铜原子虽然不能通过平移来和其他铜原子重合，但是这种边缘上的铜原子的数目和整个晶体中铜原子的数目相比是很小的，整个晶体的铜原子数目非常巨大，可以近似地认为是点阵结构了。

（b）晶体中的微粒总是在做振动运动，这种振动运动使得微粒之间的距离时时在变化，这就破坏了结构的周期性。但是微粒的振幅比晶体结构的周期小得多，可以忽略不计，因此可以将晶体视为具有周期性的结构。

（c）晶体在发育过程中可能会夹杂一些杂质，微粒在排列时可能不是绝对整齐，而会有缺陷和位错。

（5）叙述晶体的宏观对称性与分子对称性的异同

答：晶体具有的对称元素和对称操作分为以下几种：

（a）对称轴和旋转操作；

(b) 对称面和反映操作；

(c) 对称中心和反演操作；

(d) 反轴和旋转反演操作。

前三种同分子对称性一致，第（d）种仅在晶体对称性中采用，而在分子对称性中则常用旋映轴和旋转反映操作。在晶体中只存在1，2，3，4，6 重对称轴，不存在5 重轴，不能超过6 重轴，而在分子中不受这一限制。在表示对称元素和对称操作时习惯上所用符号有所不同。

(6) 写出晶体的宏观对称元素，宏观对称类型的数目，并解释原因。

答：晶体的宏观对称元素有 8 种：对称轴1，2，3，4，6，对称面 m，对称中心 i 和四次反轴$\bar{4}$。

有 32 种宏观对称类型。8 种对称元素可能是其中的一种或几种组合，但组合要遵守两个条件：两种对称元素组合必然产生第三种对称元素，此时对称元素只能是 8 种对称元素中的一种；各种对称元素的组合至少必须通过一个公共点。这样组合的结果只有 32 种，即所谓 32 种对称类型。

(7) 布拉格衍射与通常的反射有何不同?

答：两者的区别有两点：反射是表面作用，而 X 射线则深入到晶体内部，晶体的深层原子（或离子、分子）也参与作用；反射可以选择任意入射角，而 X 射线的衍射角则受到布拉格条件制约。

(8) 能带理论认为金属键是离域的多中心键，它与离域 π 键有何不同?

答：能带理论认为金属键的实质是价电子公有化于整个金属"大分子"中的离域多中心键。但它有别于离域 π 键，离域 π 键的成键原子以 σ 键连接共面，且 p 轨道相平行，π 电子活动范围主要限于同一平面；成键原子数目较少。而金属键的离域电子活动范围是整个金属晶体，参与成键的原子数目很大。

(9) 什么是 n 型半导体? 什么是 p 型半导体?

答：主要依靠电子导电的半导体，称为 n 型半导体；主要依靠

空穴导电的半导体称为 p 型半导体。

(10) 给出金属 A_1，A_2，A_3 和 A_4 堆积的相应晶胞。

答：A_1 型最密堆积可以分出面心立方晶胞；A_2 型堆积可以分出体心立方晶胞；A_3 型最密堆积可以分出六方晶胞；A_4 型堆积可以分出面心立方晶胞。

(11) 什么是弗仑克尔缺陷？什么是肖脱基缺陷？

答：晶体中原子在格点附近振动，一点的振动和周围格点的振动有密切联系，这使振动的能量有涨落（起伏），当能量大到某一程度时，原子离开格点位置而跑到邻近的原子空隙中去，当它失去多余的动能之后，就被束缚在那里，产生一个空位和一个填隙原子，这样的缺陷称为弗仑克尔（Frenkel）缺陷，见图 9-10(a)。若原子脱离阵点位置后，并不在晶体内部构成填隙原子，而跑到晶体表面上正常格点位置而构成新的原子层，这时只在晶体内部留下空位。在一定的温度下，晶体内部的空位和表面上的原子处于平衡状态，以这种方式形成的缺陷称为肖脱基（Schottky）缺陷，见图 9-10(b)。

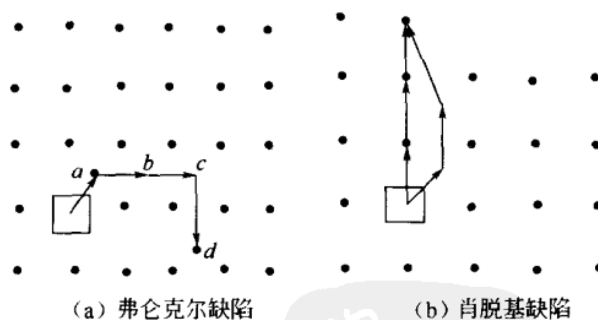


图 9-10　弗仑克尔缺陷和肖脱基缺陷

(12) 正交晶系共有哪几种点阵型式？

答：正交晶系有简单正交、正交面心、正交体心、正交底心四种点阵型式。

(13) 有一个 AB_2 型立方面心晶体，试问一个立方晶胞中可能含有多少个 A 和多少个 B？

答：有 $4n$ 个 A，$8n$ 个 B，n 为自然数。

（14）晶胞两个要素的内容是什么？各用什么表示？

答：晶胞的大小形状和晶胞中原子的坐标位置；前者用晶胞参数（$a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$）表示，后者用原子分数坐标（$x,y,z$）表示。

（15）试写出立方晶系和单斜晶系的特征对称元素。

答：立方晶系，四个按立方体对角线安放的三重轴；单斜晶系，一个二重轴或一个对称面。

（16）根据晶体衍射的布拉格公式，说明晶体衍射实验中为什么用波长 0.1nm 的 X 射线作入射光？

如果用波长 300nm 的紫外光作入射光，会得到什么结果。

答：因为波长为 0.1nm 的 X 射线可同晶胞中原子间距离相比拟（数量级为 0.1nm），在晶体中能够产生衍射。而波长 300nm 的紫外光远大于晶胞中原子间距离，不能够产生衍射。

4. 计算题

（1）XeF_2 晶体属四方体心点阵型式，晶胞参数 $a=431.5\text{pm}$，$c=699.0\text{pm}$，Xe 和 F 原子坐标分别为（0,0,0）及（0,0,0.2837），试求 Xe—F 键长。

解：已知 XeF_2 晶体属四方体心点阵，且由 Xe 和 F 原子的分数坐标可知 Xe 与 F 原子位于 c 轴上，则 Xe—F 键长为

$$(0.2837-0)\times 699.0=198.3\ (\text{pm})$$

（2）氯化亚铜形成 NaCl 型结构，其密度是 $4.135\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$，从（111）面反射的 X 射线观察到的布拉格角 θ 是 $6°30'$，试计算 X 射线的波长是多少。

解：由氯化亚铜形成 NaCl 型结构可知，其面心立方晶胞中含有 4 个氯化亚铜分子，则密度 ρ 为

$$\rho=\frac{4M}{La^3}$$

$$a=\left(\frac{4M}{L\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$=\left[\frac{4\times(63.55+35.45)\times 10^{-3}}{6.02\times 10^{23}\times 4.135\times 10^{3}}\right]^{\frac{1}{3}}$$

$$=0.5418\times10^{-9}(\text{m})=541.8\ (\text{pm})$$

$$d_{111}=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

$$=\frac{541.8}{\sqrt{1^2+1^2+1^2}}=312.8\ (\text{pm})$$

$$\lambda=2d\sin\theta=2\times312.8\times\sin6°30'=70.8\ (\text{pm})$$

(3) 金刚石的密度为 $3.51\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$，列式计算 C—C 键长。

解：第一步，计算出金刚石的晶胞参数 a。

金刚石属于 A_4 堆积，可取出立方面心晶胞，每个晶胞中有 8 个碳原子。

$$\rho=\frac{8M}{La^3}$$

$$a=\left(\frac{8\times12}{6.02\times10^{23}\times3.51\times10^{-30}}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$=356.8\ (\text{pm})$$

第二步，根据碳原子的坐标参数，计算键长。

其中相邻两个 C 坐标：(0,0,0)；(1/4,1/4,1/4)；它们之间的距离即键长是晶胞对角线长的 1/4，晶胞对角线长为 $\sqrt{3a^2}$

$$d(\text{C—C})=\frac{\sqrt{3a^2}}{4}=\frac{\sqrt{3\times356.8^2}}{4}=154\text{pm}$$

(4) NH_4Cl 为简单立方点阵结构，晶胞中含有 1 个 NH_4^+ 和一个 Cl^-，晶胞参数 $a=387\text{pm}$。

(a) 若 NH_4^+ 热运动呈球形，试画出晶胞结构示意图。

(b) 已知 Cl^- 的半径为 181pm，求球形 NH_4^+ 的半径。

(c) 计算平面点阵 (110) 相邻两点阵面的间距。

(d) 计算晶体密度。

(e) 用 Cu$K\alpha$ X 射线进行衍射，计算衍射指标 330 的衍射角 θ 值。

解：(a) 晶胞结构示意图（图 9-11）

晶胞参数

$$a=b=c=387\text{pm}$$

$$\alpha=\beta=\gamma=90°$$

（b）从图 9-11 看出立方体对角线长为

$$\sqrt{a^2+a^2+a^2}=\sqrt{3}a$$

Cl^- 与 NH_4^+ 离子的距离为

$$\frac{\sqrt{3}}{2}a=\frac{\sqrt{3}}{2}\times 387\text{pm}$$

$$=181\text{pm}+r_{NH_4^+}$$

$$r_{NH_4^+}=154\ \text{pm}$$

式中，$r_{NH_4^+}$ 为 NH_4^+ 离子半径。

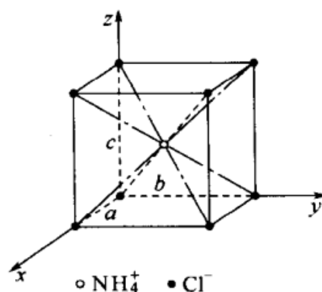


图 9-11 NH_4Cl 晶胞

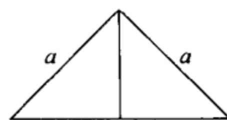


图 9-12 （110）面间距

（c）（110）面间距离可划成为边长为 a 的等腰直角三角形至底边垂线长（见图 9-12）。

由图 9-12 可计算出（110）面间距为$\frac{\sqrt{2}}{2}a$。

（d）由图 9-11 看出 8 个顶点为 Cl^-

$$\frac{1}{8}Cl^- \times 8=Cl^-$$

体心为 NH_4^+，所以晶胞中只有一个 NH_4Cl 分子。晶体密度为

$$\rho=\frac{1M}{La^3}$$

$$=\frac{53.49\times 10^{-3}}{6.02\times 10^{23}\times(0.387\times 10^{-9})^3}$$

$$=1533\ (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$$

（e）由布拉格条件得

$$2d_{hkl}\sin\theta=\lambda$$

对于立方晶体

$$d_{hkl}=\frac{a}{(h^2+k^2+l^2)^{\frac{1}{2}}}$$

代入上式，平方得

$$\sin^2\theta=\frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2+k^2+l^2)$$

已知 CuKα X 射线的波长 $\lambda=154$pm，再代入其他数据得

$$\sin^2\theta=\frac{(154\times10^{-12})^2}{4\times(387\times10^{-12})^2}\times(3^2+3^2+0^2)$$

$$\sin\theta=0.8441$$

$$\theta=57.58°$$

（5）硅的晶体结构与金刚石相似。20℃测得立方晶胞参数 $a=543.089$pm，其密度为 $2.3283\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$，硅的相对原子质量为 28.0854，计算 Avogadro 常数（mol^{-1}）。

解：同金刚石一样，一个晶胞中含有 8 个硅原子，则晶体密度 ρ

$$\rho=\frac{8M}{La^3}$$

Avogadro 常数 L 为

$$L=\frac{8M}{\rho a^3}$$

代入有关数据

$$L=\frac{8\times28.0854\times10^{-3}\,\mathbf{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{2.3283\times10^3\,\mathbf{kg}\cdot\text{m}^{-3}\times(543.089\times10^{-12}\text{m})^3}$$

$$=6.0245\times10^{23}\,\text{mol}^{-1}$$

附　　录

表 1　基本常数

常数名称	符　号	数　值	单　位
真空中的光速	c	2.9979246×10^{8}	$m\cdot s^{-1}$
真空磁导率常数	μ_0	$4\pi\times10^{-7}$	$J\cdot s^{2}\cdot C^{-2}\cdot m^{-1}$
真空介电常数	ε_0	8.8541878×10^{-12}	$C^{2}\cdot J^{-1}\cdot m^{-1}$
电子电荷	e	1.60219×10^{-19}	C
普朗克常数	h	6.62618×10^{-34}	$J\cdot s$
	$\hbar=\frac{h}{2\pi}$	1.05459×10^{-34}	$J\cdot s$
阿伏加德罗常数	L	6.602205×10^{23}	mol^{-1}
电子静止质量	m_e	9.10953×10^{-31}	kg
质子静止质量	m_p	1.67265×10^{-27}	kg
中子静止质量	m_n	1.67495×10^{-27}	kg
玻尔半径	a_0	5.291771×10^{-11}	m
玻尔磁子	μ_B	9.2741×10^{-24}	$J\cdot T^{-1}$
核磁子	μ_N	5.0508×10^{-27}	$J\cdot T^{-1}$
理想气体摩尔体积(STP)	V_m	22.414×10^{-3}	$m^{3}\cdot mol^{-1}$
摩尔气体常数	R	8.3144	$J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
玻尔兹曼常数	k	1.38066×10^{-23}	$J\cdot K^{-1}$
法拉第常数	F	9.6485×10^{4}	$C\cdot mol^{-1}$

表 2　能量单位换算

$erg\cdot mol^{-1}$	eV	cm^{-1}	$kJ\cdot mol^{-1}$	$kcal\cdot mol^{-1}$	MHz
1	6.242×10^{11}	5.035×10^{15}	6.023×10^{13}	1.4395×10^{13}	1.509×10^{20}
1.602×10^{-12}	1	8.067×10^{3}	9.649×10	23.0618	2.418×10^{8}
1.986×10^{-16}	1.240×10^{-4}	1	1.196×10^{-2}	2.8589×10^{-3}	2.998×10^{4}
1.660×10^{-14}	1.036×10^{-2}	8.359×10	1	23.90	2.506×10^{6}
6.964×10^{-14}	4.3361×10^{-8}	3.498×10^{-4}	4.184	1	1.048×10^{7}
6.626×10^{-21}	4.316×10^{-9}	3.336×10^{-5}	3.990×10^{-7}	9.542×10^{-7}	1

$1Å = 100pm = 10^{-8} cm = 10^{-10} m$

$1atm = 760mmHg = 1.01325 \times 10^5 N \cdot m^{-2} (Pa)$

$1mmHg = 133.322N \cdot m^{-2}$

1D(Debye) = $3.33564 \times 10^{-30} C \cdot m$

$1erg = 10^{-7} J$

$1cal = 4.184J$

$1N = 10^5 dyn$

$1eV = 1.603 \times 10^{-19} J$

$1Hartree = 27.2116eV = 627.5095kcal \cdot mol^{-1}$

表 3　若干物理量的单位

量的名称	单位名称	单位符号	量的名称	单位名称	单位符号
力	牛(顿)	$N(kg \cdot m \cdot s^{-2})$	电容	法(拉)	$F(C \cdot V^{-1})$
能	焦(耳)	$J(N \cdot m)$	电阻	欧(姆)	$\Omega(V \cdot A^{-1})$
功率	瓦(特)	$W(J \cdot s^{-1})$	频率	赫	$Hz(s^{-1})$
电荷量	库(仑)	$C(A \cdot s)$	磁感应强度	特	$T(Wb \cdot m^{-2})$
电位	伏(特)	$V(W \cdot A^{-1})$			

表 4　字头

p	pico	10^{-12}	d	deci	10^{-1}
n	nano	10^{-9}	k	kilo	10^3
μ	micro	10^{-6}	M	mega	10^6
m	milli	10^{-3}	G	giga	10^9
c	centi	10^{-2}			



参 考 文 献

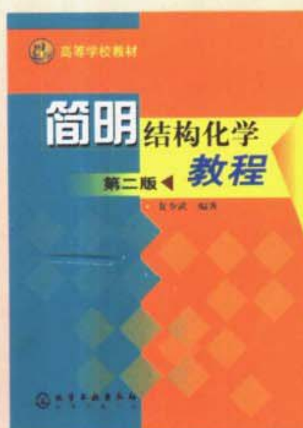
1 倪行，高剑南．物质结构学习指导．北京：北京科学出版社，2003

2 蒋寅宾．量子化学入门．杭州：浙江科学技术出版社，1986

3 周宏立．群论与现代化学入门．北京：化学工业出版社，1988

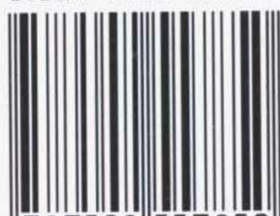
4 李俊清，何天敬，王俭，刘凡镇．物质结构导论．合肥：中国科学技术大学出版社，1990





此书与《简明结构化学学习指导》

配套使用



ISBN 7-5025-5785-7/G·1557 定价：16.00元